



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XII

ВЫП. I(43)

Ноябрь 1975 г.

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XII

ВЫП. I(43)

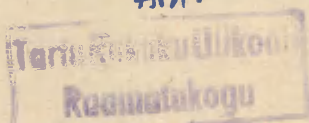
Ноябрь 1975 г.

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.Пальм (отв. редактор), Ю.Халдна, И.Кошпель

Arch.



3626 3576

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

С.М. Шейн, П.П. Родионов, Нуклеофильное замещение в полифторароматическом ряду. УШ. Влияние растворителей на скорости реакций гексафторбензола и п-нитрофторбензола с пиперидином.....	7
О.П. Шеремет, П.П. Родионов, С.М. Шейн, Нуклеофильное замещение в полифторароматическом ряду. Х. Кинетика реакций замещенных пентафторбензолов с п-толуидином.....	19
Э.А. Пономарева, Н.И. Кулик, Кинетика ионизации трет.бутилгалогенидов в метилхлориде, дихлорэтано и дибромэтано.....	29
А.Г. Базанов, М.Ф. Козлова, И.В. Целинский, Б.В. Гидаспов, и С.М. Дзюбенко, Реакционная способность $\alpha$ -галогиднитроалканов. У. Термодинамическая и кинетическая кислотность арилхлорнитрометанов.....	37
В.П. Черных, Т.С. Джан-Темирова, В.И. Макурина, Константы ионизации некоторых производных сульфокислот в водных растворах метанола и диоксана.....	47
Л.Н. Быкова, С.И. Петров, Л.А. Карасева, Е.М. Горынина, А.Д. Галицын, Потенциометрическое и полярографическое исследование замещенных бензойной кислоты в среде диметилсульфоксида....	55
Б.И. Истомин, В.А. Баранский, А.Д. Лобанов, Е.Ф. Гречкин, ППД и взаимосвязь свойств со строением в ряду фосфорорганических соединений I. Анализ констант $\Sigma \Phi$ . Индукционная и стерическая составляющие.....	69
В.А. Баранский, Б.И. Истомин, ППД и взаимосвязь свойств и строения в ряду фосфорорганических соединений 2. Анализ констант $\Sigma \Phi$ . Резонансная составляющая.....	83
В.Ф. Андрианов, А.Я. Каминский, С.С. Гитис, А.В. Иванов, Т.М. Береговых,	



Н.И.Ф а й н г о л ь д, Инфракрасные спектры и электронные эффекты. IV. Влияние заместителей на частоты валентных колебаний и основность аминогруппы в дифенильных системах с гетеромостиком.....	91
И.А. Ку з о в н и к о в а, Л.А. Б а д о в с к а я, Я.И. Т у р ь я н, В.Г. К у л ь н е в и ч, Полярографическое исследование равновесия реакции образования гидразона левулиновой кислоты и его кислотно-основных свойств.....	103
О.М. П о л у м б р и к, Е.И. З а и к а, Б.М. Я р м о л ю к, Влияние $H$ -донорных растворителей на реакционную способность трифенилвердазила в реакции с перекисью лауроила.....	111
Т.Ю. Ю р и а д о, В.А. П а л ь м, Константы диссоциации замещенных уксусных кислот и индукционная проводимость некоторых алициклических систем в водном метаноле.....	123
А.И. Т а л ь в и к, А.Э. П и х л, Х.Р.-Ю. Т и м о т х е у с, А.В. О с а, Я.Я. В и й р а, В.Г. Т и м о т х е у с, Интерпретация кислотности карбокислот с привлечением $\epsilon$ -постоянных. III. Малонитрилы.....	133
В.М. Н у м м е р т, Проблема количественного учета "орто-эффекта" и индукционная проводимость ароматического ядра.....	141
Ю.Л. Х а л д н а, Применение электростатической модели для оценки степени диссоциации ионных пар в воде....	157
О.М. П о л у м б р и к, В.И. С т а н и н е ц, Б.М. Я р м о л ю к, О влиянии карбоксиинверсии на реакцию трифенилвердазила с замещенными перекисями бензоила.	161
Н.Н. З а ц е п и н а, И.Ф. Т у п и ц ы н, А.И. Б е л я ш о в а, Г.Н. С у д а к о в а, Кинетическая $CH$ -кислотность метильных производных элементов IV-VII групп.	167
Н.Н. З а ц е п и н а, А.А. К а н е, И.Ф. Т у п и ц ы н, Квантово-химическое исследование $CH$ -кислотности замещенных алканов.....	177
Н.Н. З а ц е п и н а, И.Ф. Т у п и ц ы н, А.И. Б е л я ш о в а, А.А. К а н е, А.В. К и р о в а, Исследо-	

ние электронных взаимодействий в пятичленных ненасыщенных гетероциклах методом основного дейтериеобмена.	193
Н.Н. Зацепина, И.Ф. Тупицын, А.И. Беляшова, Изотопный обмен водорода в гетероароматических производных транс-стильбена и сходных соединений.	207
Н.Н. Зацепина, И.Ф. Тупицын, А.И. Беляшова, Е.А. Медянцева, И.М. Андреева, В.И. Минкин, Изотопный обмен водорода в ароматических нитронах.	223
И.Ф. Тупицын, Н.Н. Зацепина, Н.С. Колодина, А.И. Беляшова, ИК-спектроскопическое изучение электронных взаимодействий в насыщенных гетероциклах.	235
Н.Н. Зацепина, И.Ф. Тупицын, А.И. Беляшова, Н.С. Колодина, О механизме передачи электронного влияния полярного заместителя через мостиковый атом азота или кислорода в соединениях типа $[(CH_3)_mM]_nX$ ИК- и ПМР-спектроскопические характеристики и кинетическая СН-кислотность метильных групп.	245
А.М. Кулиев, М.А. Аллахвердиев, Е.Я. Борисова, В.М. Фарзалиев, Е.М. Черкасова, Константы ионизации некоторых 1-амино-3-алкокси-(алкилтио)-2-пропанолов.	263
С.В. Богатков, Н.А. Белова, С.С. Медведь, Третичные амины в реакциях изоцианатов и их стерические характеристики.	267
Г.И. Денис, Л.Ю.Ю. Кунская, А.К. Вайткевичюс, А.В. Климавичюс, Кинетика нуклеофильного присоединения алифатических аминов к активированной этиленовой связи.	275

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ПОЛИТОРАРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ.  
VIII. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ГЕКСАФТОР-  
БЕНЗОЛА И п-НИТРОФТОРБЕНЗОЛА С ПИПЕРИДИНОМ.

С.М.Шейн, П.П.Родонов.

Новосибирский институт органической химии Сибирского  
Отделения АН СССР, Новосибирск 90.

Поступило 10 апреля 1975 г.

Измерена кинетика реакций гексафторбензола и п-нитрофторбензола с пиперидином в различных растворителях. Проведено сравнение влияния природы растворителей на константы скорости реакций нуклеофильного замещения ароматически связанного атома фтора в этих соединениях. В среде полярных и апротонных биполярных растворителей п-нитрофторбензол реакционноспособнее гексафторбензола и близок или менее реакционноспособнее последнего в среде неполярных растворителей. Реакция гексафторбензола с пиперидином характеризуется меньшей чувствительностью к изменению полярности среды и катализу растворителями, чем соответствующая реакция п-нитрофторбензола.

Изучение влияния природы растворителей на реакционную способность ароматических фторпроизводных в реакциях нуклеофильного замещения представляет значительный интерес<sup>1,2</sup>. В настоящей работе на примерах реакций пиперидина с гексафторбензолом и п-нитрофторбензолом нами проведено изучение влияния природы растворителей на скорости реакций нуклеофильного замещения ароматически связанного атома фтора (табл. I,2).

Рассмотрим особенности сольватационных эффектов в реакции гексафторбензола с пиперидином (табл. I). С учетом данных<sup>3</sup> константы скорости этой реакции возрастают в следую-

шем ряду: н.-гексан < бензол < н.-*N*-амилпиперидин < трет.-бутанол < гексафторбензол < н.-пропанол < н.-бутанол < н.-гептанол < анизол < метанол < этанол < хлорбензол < *N,N*-диметиланилин < диоксан < 1,2-диметоксиэтан < этиленгликоль < тетрагидрофуран < нитробензол < ацетонитрил < пиперидин < ацетон < ацетофенон < триэтиленгликоль < анилин < нитрометан < бензонитрил < пиридин < сульфолан < ДМФ < ДМСО. Увеличение скорости реакции при переходе от н.-гексана к ДМСО составляет почти 5000 раз.

Влияние каждого растворителя на константу скорости реакции обусловлено комплексом физико-химических свойств: полярностью, поляризуемостью, протоноакцепторной и протонодонорной способностью, строением. Наличие у растворителей протоноакцепторных свойств обуславливает способность их к основному катализу. К этому типу растворителей относятся простые эфиры (диоксан, ТТФ, 1,2-диметоксиэтан, анизол), кетоны (ацетон, ацетофенон), амины (*N,N*-диметиланилин, пиридин, н.-*N*-амилпиперидин), амиды (ДМФ), сульфоны (сульфолан), сульфоксиды (ДМСО). Протонодонорные свойства растворителей обуславливают общий кислотный (электрофильный) катализ, а наличие протонодонорных и протоноакцепторных свойств приводит к бифункциональному катализу. К таким растворителям относятся спирты, гликоли, первичные и вторичные амины (анилин, пиперидин).

Константы скорости реакции гексафторбензола с пиперидином в бензоле и гексафторбензоле в 4-5 раз выше, чем в среде растворителя близкой полярности - н.-гексане, что может быть объяснено поляризуемостью бензола и гексафторбензола и их способностью к специфической сольватации, которая носит характер основного катализа.

Поскольку механизм специфической сольватации растворителями в реакциях ароматического нуклеофильного замещения сводится к кислотно-основному катализу в переходном состоянии <sup>4</sup>, можно было бы предполагать существование корреляции между  $k_2$  скоростей реакции гексафторбензола с пиперидином и  $pK_a$  аминов при использовании их в качестве растворителей. Однако, анализ кинетических данных указывает на отсутствие связи между основностью этих растворителей и кон-



стантами скоростей реакций, что, по-видимому, объясняется стерической неадекватностью процессов сольватации переходного состояния в нуклеофильном замещении и процесса нейтрализации амина кислотой при определении его основности. Протон NH-группы амина в промежуточном  $\sigma$ -комплексе, являющийся объектом взаимодействия с растворителем в процессе основного катализа, стерически более экранирован, чем протон амина в реакции с кислотой в процессе определения основности амина.

Группу растворителей, обладающих различной полярностью, но близкой природой, составляют спирты. Влияние спиртов на константы скорости реакции гексафторбензола с пиперидином убывает в следующей последовательности: триэтиленгликоль > этиленгликоль > этанол > метанол > н.-гептанол > н.-бутанол > н.-пропанол > трет.-бутанол. За исключением этанола и метанола спирты по влиянию на константы скорости реакции располагаются в последовательности, совпадающей с понижением их основности. Влияние полярности спиртов на константы скорости реакции проявляется в том, что в среде этанола и метанола, менее основных, чем их гомологи  $C_3-C_7$ , скорость реакции выше. Вместе с тем, при достаточно высокой основности, близкой к основности простых эфиров, и высокой полярности от спиртов следовало ожидать гораздо большего влияния на константы скорости реакции, чем это наблюдается в действительности. Ранее показано, что причиной низкого эффекта спиртов на скорости реакций замещенных пентафторбензолов с пиперидином является сольватация орто-расположенных к реакционному центру субстрата атомов фтора<sup>5</sup>.

Кроме полярности и стерических факторов на сольватирующую способность растворителей оказывает влияние их химическое строение - принадлежность к алифатическому или ароматическому ряду. Следует отметить, что переход от алифатических соединений к ароматическим не приводит к существенному изменению в полярности растворителя, в то время как константа скорости реакции заметно возрастает. Увеличение константы скорости реакции при переходе от н.-гексана к бензолу составляет 4 раза, от ацетона к ацетофенону 1,4 раза, от ацетонит-

рила к бензонитрилу 3,5 раза, от пиперидина к пиридину в 2,8 раза. Причиной повышенной сольватирующей способности растворителей ароматического ряда является, по-видимому, наличие в молекулах этих соединений двух центров, по которым может протекать специфическая сольватация растворителем переходного состояния:  $\pi$ -электронная система бензольного кольца и электронные пары гетероатомов.

Ранее изучение кинетики реакции п-нитрофторбензола с пиперидином проведено в ряде растворителей<sup>2,3,6</sup>. Вместе с тем, существенным недостатком этих работ является то, что измерения скоростей реакций проводились в каталитической области концентраций реагента, что, как известно<sup>7,8,10</sup>, приводит к завышению результатов. В связи с этим мы провели измерение скорости этой реакции в ряде растворителей, применяя по возможности более низкие значения концентраций реагента (табл. 2). С учетом данных<sup>2,3</sup> и настоящей работы константы скорости реакции п-нитрофторбензола с пиперидином возрастают с увеличением полярности и специфических сольватирующих свойств растворителей в следующем ряду: н.-гексан < бензол < диоксан < этиленгликоль < ТГФ < трет.-бутанол < ацетон < нитробензол < этанол < бензонитрил < метанол < нитрометан < триэтиленгликоль < анилин < ацетонитрил < пиперидин < пиридин < ДМФ < ДМСО.

Увеличение скорости реакции при переходе от н.-гексана к ДМСО составляет шесть порядков. Последовательность, в которой изменяется в данной реакции сольватирующая способность растворителей, не совпадает с той, что наблюдается в реакции гексафторбензола с пиперидином.

Сравнение констант скоростей реакций п-нитрофторбензола и гексафторбензола с пиперидином (без учета статистического фактора, равного 6 для гексафторбензола) показывает, что в среде простых эфиров, кетонов, нитрилов и спиртов п-нитрофторбензол реакционноспособнее гексафторбензола (табл. 3). Лишь в среде неполярного растворителя - н.-гексана - гексафторбензол реакционноспособнее п-нитрофторбензола.

В отличие от п-нитрофторбензола в орто-положениях к реакционному центру гексафторбензола имеется два атома фтора.



Таблица I

Кинетика реакции гексафторбензола с пиперидином.

Раствори- тель	Темпе- ратура °C	Константы ско- ростей реакций к · 10 <sup>5</sup> л · моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>	Энергия активации Е ккал/моль	lg A	Диэлектричес- кая проницае- мость раство- рителей при 25 °C по дан- ным II
I	2	3	4	5	6
н.-Гексан	120	0.33 ± 0.03	10.4	0.3	1.9
	140	0.63 ± 0.06			
Гексафтор- бензол	100	0.77 ± 0.17	9.4 ± 0.2	0.4 ± 0.1	1.55
	120	1.4 ± 0.2			
	140	2.6 ± 0.4			
	150	3.4 ± 0.2			
N, N -Ди- метилани- лин	130	13 ± 2	11.6	2.4	5.0
	140	18 ± 2			
Хлорбензол	100	2.4 ± 0.3	8.8	0.6	5.6
	140 <sup>a</sup>	7.6 ± 0.2			
н.-N-Амил- пиперидин	140	4.3 ± 0.2	14.9 ± 1.0	3.5 ± 0.5	-
	150	6.3 ± 0.6			
	160	10			
Анилин	100	31	11.7 ± 0.1	3.3 ± 0.1	7.0
	130	100 ± 20			
	140	140 ± 30			
	150	200			
Тетрагид- рофуран	90	8 ± 0.5	9.3 ± 0.1	1.5 ± 0.1	7.4
	120	21 ± 2			
	140 <sup>a</sup>	38 ± 3			
трет.-Бу-	120	2.3 ± 0.3	17.5	5.1	10.9

1	2	3	4	5	6
танол	I40 <sup>a</sup>	6.8 ± 0.6			
н.-Гепта- нол	I20 I40 <sup>a</sup>	3.4 ± 0.3 8.6 ± 0.8	I4.9	3.8	II.8
Пиридин	I00 II0 I20 I30	65 ± 6 100 ± 20 I50 2I0	II.7±0.3	3.7±0.2	I2.3
н.-Бутанол	I20 I40	3.3 ± 0.3 7.7 ± 0.3	I3.7	3.1	I7.7
н.-Пропанол	I20 I40 <sup>a</sup>	3.5 ± 0.2 I2 ± I	I9.8	6.6	20
Ацетон	II0 I20 I30 I40	30 ± 4 39 ± 4 53 ± 3 75 ± 5	9.6±0.6	2.0±0.3	20.7
Этанол	I20 I40	4.9 ± 0.5 II ± I	I3.0	2.9	25.2
Триэтилен- гликоль <sup>б</sup>	I00 II0 I20 I30 I40	25 40 60 90 I30	I2.6±0.1	3.8±0.1	26.5
ДМФ <sup>б</sup>	90 I20 I40	I50 520 9I0	I0.8±0.7	3.7±0.4	37.6
Этилен- гликоль <sup>б</sup>	90 I20 I40 <sup>a</sup>	7 I6 27	8.0±0.2	0.7±0.1	38.7

а) По данным <sup>3</sup>. В ряде случаев приведенные здесь значения

констант несколько отличаются от сообщенных нами ранее, поскольку некоторые из констант скоростей, полученных экстраполяцией к нулевому времени, мы пересчитали как средне-арифметическое (например, в среде н.-гексана, н.-гептанола, трет.-бутанола).

б) Константы скоростей реакций получены экстраполяцией текущих констант к нулевому времени, как описано ранее <sup>3</sup>.

Таблица 2

Кинетика реакции п-нитрофторбензола с пиперидином.

Растворитель	Темпе- ратура °C	Константы ско- рости реакции		Энергия активаци- и Е ккал/моль	lg A
		$k \cdot 10^4$			
		л.моль <sup>-1</sup> .сек <sup>-1</sup>			
н.-Гексан	120	0.006±0.0006		22.3 ± 0.5	6.2 ± 0.3
	140	0.024±0.008			
Бензол	110	0.1 ±0.01		12.7 ± 0.2	2.3 ± 0.1
	120	0.16 ± 0.01			
	130	0.23 ± 0.03			
Диоксан	120	2.5 ± 0.2		7.6 ± 0.2	0.6 ± 0.1
	130	3.3 ± 0.2			
	140	4.0 ± 0.1			
Пиперидин	22 <sup>a</sup>	1.8 ± 0.06		-	-
Анилин	70	33 ± 3		6.1 ± 0.2	1.4 ± 0.1
	100	69 ± 6			
	120	100 ± 5			
Пиридин <sup>б</sup>	90	190		5.4	1.6
	130	400			
Метанол	100	27 ± 1		10.5 ± 0.3	3.6 ± 0.1
	120	60 ± 4			
	130	80 ± 3			

I	2	3	4	5
Нитробензол	90	II $\pm$ 0.5		
	II0	18 $\pm$ 2	7.8	I.7
	I30	32 $\pm$ I		

- а) Измерение скорости реакции проведено непосредственно в кювете спектрофотометра.
- б) Значения констант скоростей реакции получены экстраполяцией текущих констант к нулевому времени аналогично <sup>3</sup>.

Таблица 3

Растворитель	Относительные констан- ты скоростей реакций при 100°		Отношение конс- тант скоростей реакций $\frac{\text{п-О}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{F}}{\text{C}_6\text{F}_6 \text{ с } \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}}$ при 100°
	$\text{C}_6\text{F}_6$	п- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{F}$	
I	2	3	4
н.-Гексан	I	I	0.075
Бензол	3.8	50	I.I
н.-N-Амилпиперидин	4.0	-	-
трет.-Бутанол	4.I	$3.6 \cdot 10^3$	67
Гексафторбензол	4.8	-	-
н.-Пропанол	6.2	-	-
н.-Бутанол	7.4	-	-
н.-Гептанол	7.9	-	-
Анизол	II	-	-
Метанол	II	$2.I \cdot 10^4$	I40
Этанол	I2	$I.4 \cdot 10^4$	88
Хлорбензол	I5	-	-
N,N-Диметиланилин	24	-	-
Диоксан	28	$I.2 \cdot 10^3$	3
I,2-Диметоксиэтан	38	$2.0 \cdot 10^3$	4
Этиленгликоль	64	-	-

I	2	3	4
Тетрагидрофуран	73	$2.8 \cdot 10^3$	3
Нитробензол	110	$1.1 \cdot 10^4$	8
Ацетонитрил	110	$6.0 \cdot 10^4$	41
Пиперидин	140	$5.5 \cdot 10^5$ а	300
Ацетон	150	$1.1 \cdot 10^4$	6
Ацетофенон	160	-	-
Триэтиленгликоль	160	$3.0 \cdot 10^3$ б	14 б
Анилин	190	$5.6 \cdot 10^4$	22
Нитрометан	320	$4.2 \cdot 10^4$	10
Бензонитрил	380	$1.9 \cdot 10^4$	4
Пиридин	400	$1.8 \cdot 10^5$	34
Сульфолан	750	-	-
ДМФ	1300	$4.4 \cdot 10^5$	26
ДМСО	4900	$1.4 \cdot 10^6$	21

а) При  $22^\circ$ , б) при  $194^\circ$  по  $I_2$ .

С наличием заместителей в орто-положении к замещаемой группе в реакциях ароматического нуклеофильного замещения связаны такие эффекты, как стерический замедляющий эффект и встроенная сольватация (орто-эффект) <sup>7</sup>. Стерический замедляющий эффект, по-видимому, оказывает наибольшее влияние на скорость реакции гексафторбензола с пиперидином в среде спиртов <sup>5</sup>. При этом, в среде метанола достигается наибольшее превышение реакционной способности п-нитрофторбензола над гексафторбензолом. Способность ароматически связанного атома фтора к участию во встроенной сольватации (ускоряющий орто-эффект) была отмечена нами на примере реакций гексафторбензола с алкохолями натрия <sup>5,8</sup>. Вклад встроенной сольватации в реакции гексафторбензола с менее заряженным, чем алкохолями натрия, реагентом-пиперидином, по-видимому, невелик и реализуется лишь в среде неполярного несольватующего растворителя н.-гексана, о чем свидетельствует тот факт, что в среде этого растворителя гексафторбензол в  $I_2$  раз реакционноспособнее п-нитрофторбензола.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Очистка гексафторбензола и пиперидина описаны ранее <sup>3</sup>. *p*-Нитрофторбензол получали взаимодействием *p*-нитрохлорбензола со свежепрокаленным KF в среде ДМСО <sup>9</sup>, т. кип. 205°,  $n_D^{20} = 1.5340$ , содержание основного вещества по данным ГЖХ 99.7 %. Очистку и осушку растворителей проводили по <sup>20</sup>. Физико-химические показатели растворителей соответствовали литературным.

Методика кинетических измерений и расчетов для реакции *p*-нитрофторбензола с пиперидином описаны ранее <sup>2</sup>. За ходом реакции наблюдали спектрофотометрически при 395 нм по накоплению продукта реакции - *N*-*p*-нитрофенилпиперидина. Измерения проводили с 0.002-0.05 н. растворами *p*-нитрофторбензола и 0.01-0.1 н. пиперидина. Верхние значения концентраций субстрата и реагента применяли в тех случаях, когда скорости реакции в данном растворителе крайне низки, например, в н.-гексане, либо в специфически сольватирующих растворителях, например, диоксане, в котором катализ пиперидином невелик.

Методика кинетических измерений и расчетов для реакции гексафторбензола с пиперидином подробно описаны ранее <sup>3</sup>. Измерения проводили с 0.02-0.1 н. растворами гексафторбензола и 0.1-0.5 н. растворами пиперидина. За ходом реакции в среде н.-*N*-амилпиперидина наблюдали по накоплению продукта спектрофотометрически и фтор-иона титриметрически. В растворителях, исключающих или затрудняющих применение для анализа УФ-спектроскопию, например, в среде бензола и его производных, кетонах и ДМФ, ход реакции контролировали по убыли пиперидина. Концентрацию пиперидина определяли прямым или обратным кислотно-основным титрованием в присутствии метилового-красного. В окрашенных растворах и в среде ароматических аминов концентрацию пиперидина определяли потенциометрическим титрованием в среде этанола.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Р.Э.Паркер, в кн. "Успехи химии фтора", Химия, Л., 3-4. 210(1970).
2. H.Suhr, Ber. Bunsenges. phys. chem., 67, 893(1963); 70, 544(1966).
3. С.М.Шейн, П.П.Родионов, Кинетика и катализ, II, 1378 (1970); П.П.Родионов, С.М.Шейн, Реакц. способн. орг. соед., 7, 1150, 1168(1970).
4. С.М.Шейн, Н.К.Данилова, Н.И.Кузнецова, Реакц. способн. орг. соед., 7, 458(1970); F.Pietra, Quart. Revs., 23, 504(1969); S.D.Ross, Reaction of Aromatic Compounds, Comprehensive Chemical Kinetics, Amsterdam, 13, 407 (1972); S.M.Shein, N.K.Danilova, M.V.Shternshis, First IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Switzerland, 58(1972).
5. С.М.Шейн, П.П.Родионов, Кинетика и катализ, 13, 1129 (1973).
6. N.R.Chapman, R.E.Parker, P.W.Saanes, J. Chem. Soc., 1954, 2109; F.Pietra, F.DelCima, Tetrah. Lett., 1967, 4573; J.D.Reinheimer, J.F.Bunnnett, J. Amer. Chem. Soc., 81, 315(1959).
7. Де ла Мар "Успехи стереохимии", ГНТИ, М., 1961; Г.С.Хэммонд, М.Е.Хаусорн в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ., М., 1960.
8. С.М.Шейн, П.П.Родионов, Кинетика и катализ, 15, 1131 (1974).
9. C.S.Finger, C.W.Kruse, J.Amer.Chem.Soc., 78, 6034(1956).
10. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, ИЛ., М., 1958.
11. Справочник химика, ГХИ, I, 950(1962).
12. L.Liotta, D.F.Pinholster, Chem. Commun., 1969, 1245.

# НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ. X. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕНТАФТОРБЕНЗОЛОВ С п-ТО- ЛУИДИНОМ.

О.П.Шеремет, П.П.Радионон, С.М.Шейн.

Новосибирский институт органической химии СО АН СССР.

Поступило 10 апреля 1975 г.

Измерены скорости реакций октафтортолуола, пентафтор-ацетофенона, октафторацетофенона и пентафторнитробензо-ла с п-толуидином в среде различных растворителей. От-мечено отсутствие корреляции между константами скорос-тей реакций замещенных пентафторбензолов с п-толуидином и  $\sigma$ -константами заместителей. Показано, что константы скорости реакции этих соединений при замещении атома фтора в пара-положении возрастают в ряду растворителей: н.-гексан, бензол < нитробензол < ацетонитрил < диоксан < метанол < ДМФ < ДМСО; при орто-замещении в октафторацето-феноне: н.-гексан, бензол < нитробензол < диоксан, мета-нол, ДМФ, ДМСО.

Ранее нами изучены реакции замещенных пентафторбензо-лов с п-толуидином и показано, что октафтортолуол и окта-фторацетофенон реагируют только с образованием продуктов пара-замещения, а пентафторацетофенон и пентафторнитробен-зол образуют в неполярных растворителях преимущественно продукты орто-замещения, а в полярных - пара-замещения<sup>1</sup>. С учетом этих данных в настоящей работе измерены скорости этих реакций и получены количественные закономерности влия-ния заместителей и сольватационных эффектов (табл. 1-5). По сравнению с ранее проведенным аналогичным исследованием реакции пентафторбензолов с пиперидином<sup>2</sup> мы в качестве субстратов использовали соединения с более сильными элект-

роноакцепторными заместителями. Кинетические измерения реакций последних с пиперидином затруднительны, ввиду необходимости проведения работы в области пониженных температур.

Ранее было показано <sup>3</sup>, что константы скоростей реакций замещенных пентафторбензолов с метиламом, пентафторфенолятом натрия и пиперидином, протекающих с замещением атома фтора в пара-положении к заместителю, коррелируются с величинами  $\sigma^-$ -констант заместителей по уравнению Гаммета. Можно было ожидать, что константы скоростей реакций этих субстратов с п-толуидином будут возрастать в ряду:  $\text{CF}_3 < \text{COCF}_3 < \text{NO}_2$ , совпадающем с возрастанием электронной акцепторности этих заместителей. Однако, как следует из таблицы I, порядок влияния заместителей на константы скоростей реакций не соответствует указанному и зависит от природы растворителя. Так, в среде метанола по активирующему влиянию на скорость реакции пара-замещения атома фтора п-толуидином заместители располагаются в ряд:  $\text{COCF}_3 < \text{CF}_3 < \text{COCNH}_2 < \text{NO}_2$ , в среде ДМФ:  $\text{COCNH}_2 < \text{CF}_3 < \text{COCF}_3 < \text{NO}_2$ , а в среде ДМСО:  $\text{COCNH}_2 < \text{CF}_3$ . Отсутствие корреляции по уравнению Гаммета в данном случае обусловлено, очевидно, нарушением сопряжения этих заместителей с реакционным центром в ре-

Таблица I

Влияние заместителей на константы скорости реакции замещенных пентафторбензолов с п-толуидином.

Растворитель	$k_{\text{отн. при } 100^\circ}$					
	пара-изомеры				орто-изомеры	
	$\text{COCF}_3$	$\text{CF}_3$	$\text{COCNH}_2$	$\text{NO}_2$	$\text{COCNH}_2$	$\text{NO}_2$
н.-Гексан	-	-	-	-	I	8
Бензол	-	-	-	-	I	5
Нитробензол	-	I	-	50	I	20
Диоксан	-	I	-	18	I	11
Метанол	I	2	5	1200	I	15
ДМФ	I	0.6	0.2	50	I	240
ДМСО	-	I	0.5	-		

зультате стерических и электронных взаимодействий их с орто-расположенными атомами фтора в пентафторбензоле. Существенную роль играет сольватация растворителем, что особенно характерно для метанола, склонного к сольватации атомов фтора и фторсодержащих функциональных групп<sup>2</sup>. Тот факт, что корреляция отсутствует в реакции с ароматическим амином, возможно, связан с его низкой нуклеофильностью по сравнению с изученными ранее реагентами<sup>3</sup>. Не исключено, что отклонение от корреляций по уравнению Гаммета наблюдалось бы и для пиперидина, если бы в корреляцию были включены соединения с сильными акцепторными заместителями.

Отсутствие корреляции между логарифмами констант скоростей замещения атома фтора в пара-положении к заместителю  $\text{FC}_6\text{F}_5$  в реакции с п-толуидином и функцией Кирквуда указывает на то, что скорости этих реакций определяются не только полярностью, но и специфической сольватацией. Существенную роль последней можно проиллюстрировать на примере зависимости логарифмов констант скоростей реакции октафтортолуола с п-толуидином в бинарных смесях неполярных растворителей (н.-гексана, бензола) и специфических сольватирующих (диоксан, метанол, ДМФ) от мольной доли последних (рис.). Для всех графических зависимостей характерна существенная кривизна на начальных участках кривых, указывающих на вклад катализа сольватирующим компонентом бинарной смеси.

Роль полярности и специфической сольватации в увеличении скорости реакции видна также при рассмотрении констант скоростей реакции в среде индивидуальных растворителей (табл.2, 3). При этом, прослеживается преимущественный вклад в скорость реакции специфической сольватации основного (диоксан) и бифункционального характера (метанол). Роль полярности существенно ниже (нитробензол). Особенно сильно влияние на скорость реакции апротонных биполярных растворителей: ДМФ и ДМСО. Последовательность, в которой располагаются растворители по влиянию на константу скорости реакции образования пара-изомеров выглядит следующим образом: н.-гексан, бензол < нитробензол < ацетонитрил < диоксан < метанол < ДМФ < ДМСО.



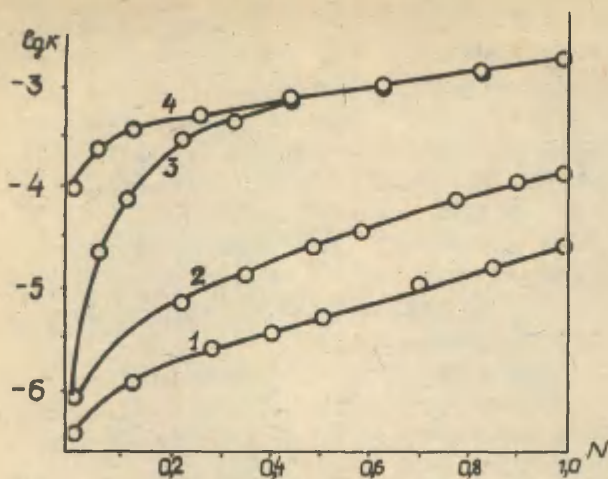


Рис. Кинетика реакции октафтортолуола с п-толуидином в среде бинарных смесей растворителей: н.-гексан-диоксан, 120° (1), бензол-метанол, 130° (2), бензол-ДМФ, 120° (3), метанол-ДМФ, 120° (4).

Таблица 2

Кинетика реакции октафтортолуола с п-толуидином.

Растворитель	Темпе- ратура °C	Константы скоростей реакций $k \cdot 10^5$ л. моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>	Энергия актива- ции $E$ ккал моль	$\lg A$	$k_{отн.}$ при 100°
I	2	3	4	5	6
н.-Гексан	110	0.021			
	120	0.037	13.2	0.85	I
	130	0.049			
Бензол	110	0.025			
	120	0.050	18.8	4.2	I
	130	0.085			

I	2	3	4	5	6
Нитробензол	110	0.28			
	120	0.52	23.9	8.1	9
	130	1.3			
Диоксан	120	2.9			
	130	3.5	14.2	3.3	77
	140	7.0			
Ацетонитрил	100	1.1			
	123	2.6	11.4	1.7	85
	131	3.6			
Метанол	110	6.2			
	120	9.9	16.4	5.1	260
	130	18			
ДМФ	60	20			
	70	28			
	80	49	10.6	3.2	8500
	90	72			
ДМСО	60	92			
	70	140			
	80	200	8.5	2.6	30000
	90	290			

Таблица 3

Кинетика образования пара-изомеров в реакциях замещенных пентафторбензолов  $\text{RC}_6\text{F}_5$  с п-толуидином.

R	Растворитель	Темпе- ратура $^{\circ}\text{C}$	$\text{к} \cdot 10^5$ л.моль $^{-1}$ . сек $^{-1}$	$\Sigma$ ккал моль	$\Delta A$	$\text{K}_{\text{отн.}}$ при $100^{\circ}\text{C}$
I	2	3	4	5	6	7
$\text{COCF}_3$	Метанол	90	41			
		100	59	13.1	3.5	
		120	160			



1	2	3	4	5	6	7
	ДМФ	40 50	48 70			
$\text{COCH}_3$	Метанол	100 110 120 130	7 13 18 36	15.6	5.0	1
	ДМФ	70 80 90 98	10 15 24 31	10.5	2.7	5
	ДМСО	60 70 80 90	39 63 82 130	9.3	2.7	25
$\text{NO}_2$	Нитробензол	100	6	-	-	1
	Диоксан	110 120 130	28 34 48	8.2	1.1	3
	Метанол	30 40 50 60	160 250 360 500	7.7	2.8	300
	ДМФ	30 40 50	1100 1700 2300	7.2	3.2	1800

Влияние природы растворителей на скорости реакций замещенных пентафторбензолов, протекающих с орто-замещением: бензол, н.-гексан < нитробензол < диоксан, метанол, ДМФ, ДМСО (табл. 4) существенно отличается от наблюдаемого при пара-

Таблица 4

Кинетика образования орто-изомеров в реакциях замещенных пентафторбензолов  $\text{C}_6\text{F}_5$  с п-толуидином.

Р	Растворитель	Темпе- ратура $^{\circ}\text{C}$	$k \cdot 10^5$ л·моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>	$E$ ккал моль	$\lg A$	$k_{\text{отн.}}$ при $100^{\circ}\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7
$\text{SOCH}_3$	н.-Гексан	100	1.4			
		120	3.6	15.6	4.4	1.2
		130	7.0			
	Бензол	110	2.8			
		120	3.7	14.4	3.5	1
		130	5.3			
	Нитробензол	110	3.2			
		120	4.3			
		130	6.0	12.7	2.7	1.5
		140	11			
		150	15			
	ДМФ	100	5 *			
	Диоксан	110	10			
		120	14			
		130	22	12.4	3.0	4.8
		140	32			
	Метанол	100	7			
		110	13			
		120	16	13.6	3.9	5.2
		130	30			
	ДМСО	100	9 *			
$\text{NO}_2$	Бензол	110	9			
		120	16	16.3	5.3	1
		130	27			

I	2	3	4	5	6	7
NO <sub>2</sub>	н.-Гексан	II0	II			
		I20	19	15.2	4.7	I.I
		I30	29			
	Нитробензол	II0	48			
		I20	58	7.8	I.I	6.7
		I30	80			
	Диоксан	II0	I20			
		I20	I50	II.I	3.4	I5
		I30	260			
	Метанол	30	I00			
		40	I50			
		50	220	7.8	2.6	200
		60	3I0			
	ДМФ	I00	I300 *	-	-	230

\*) Оценено ориентировочно.

замещении. Различие состоит как в интенсивности влияния одних и тех же растворителей на константы скорости реакций, так и в порядке изменения относительной сольватирующей способности растворителей. Максимальное увеличение константы скорости реакции при переходе от бензола к ДМСО составляет два порядка, в то время как при пара-замещении максимальное увеличение константы скорости реакции составляет четыре порядка. Такое влияние растворителей в значительной степени обусловлено орто-эффектом NO<sub>2</sub>, СОСН<sub>3</sub>, СОСF<sub>3</sub> групп<sup>I</sup>. Интересно отметить, что в неполярных растворителях, в среде которых преобладает орто-ориентация<sup>I</sup>, различие между реакционной способностью пентафторацетофенона и пентафторнитробензола невелико (3-4 раза). Однако, оно достигает двух порядков в полярных растворителях, что является подтверждением наличия сильного орто-эффекта у ацетильной группы.

Таблица 5

Кинетика реакции 0.2 М. октафтортолуола с 0.05 М. п-толуидином в бинарных смесях растворов  
телей.

$C_6H_5 - CH_3OH$		$CH_3OH - DMF$		$C_6H_5 - DMF$		$n - C_6H_{14} - \text{диоксан}$	
мольная доля $CH_3OH$	к при $130^\circ$ л. мол. $l^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	мольная доля ДМФ	к при $120^\circ$ л. мол. $l^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	мольная доля ДМФ	к при $120^\circ$ л. мол. $l^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	мольная доля ди- оксиана	к при $120^\circ$ л. мол. $l^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
0	$8.5 \cdot 10^{-7}$	0	$9.9 \cdot 10^{-5}$	0	$3.5 \cdot 10^{-7}$	0	$3.7 \cdot 10^{-7}$
0.21	$7.2 \cdot 10^{-6}$	0.05	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.05	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0.28	$2.3 \cdot 10^{-6}$
0.36	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.12	$4.2 \cdot 10^{-4}$	0.11	$7.6 \cdot 10^{-5}$	0.43	$3.5 \cdot 10^{-6}$
0.49	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.26	$5.5 \cdot 10^{-4}$	0.22	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.51	$5.0 \cdot 10^{-6}$
0.59	$3.4 \cdot 10^{-5}$	0.44	$8.1 \cdot 10^{-4}$	0.39	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.70	$1.3 \cdot 10^{-5}$
0.77	$7.7 \cdot 10^{-5}$	0.63	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.49	$7.4 \cdot 10^{-4}$	0.86	$1.7 \cdot 10^{-5}$
0.90	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.83	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.63	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1.00	$2.9 \cdot 10^{-6}$
1.00	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1.00	$2.3 \cdot 10^{-3}$	0.82 1.00	$2.2 \cdot 10^{-3}$ $2.3 \cdot 10^{-3}$		

## Экспериментальная часть.

Очистка растворителей и реагирующих веществ описана ранее <sup>1</sup>. Контроль за глубиной превращения в реакциях осуществляли по убыли реагента, аналогично <sup>4</sup>. К содержимому ампулы (4 мл) добавляли 15-20 мл раствора HCl (1:1), 5 мл бензола, 2.0 мл ДМФ и 2.0 г KBr, после чего титровали 0.05 н. раствором нитрита натрия на потенциометре ЛПУ-01 с платиновым и хлорсеребряным электродами.

Методика кинетических процедур аналогична описанной ранее <sup>2</sup>. Расчет констант скоростей реакций проводили по формуле второго порядка, без учета второй молекулы амина на связывание HF, поскольку нами найдено, что фторгидрат п-толуидина реагирует с субстратом. Вычисленную по данным 6-7 измерений среднюю брутто-константу скорости реакции соответственно пересчитывали на  $k_{орто}$  и  $k_{пара}$  пропорционально соотношению этих изомеров, полученному методом ГЖХ ранее <sup>1</sup>. Точность измерения констант скоростей реакций  $\pm 15\%$  относительных. Результаты измерения в смесях растворителей приведены в табл. 5.

## Литература.

1. О.П.Шеремет, П.П.Родионов, С.М.Шейн, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1975, вып. 6.
2. С.М.Шейн, П.П.Родионов, Кинетика и катализ, 11, 1378 (1970); 14, 1129 (1973).
3. С.М.Шейн, П.П.Родионов, Реакц. способн. орг. соед., 8, 961 (1971).
4. Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, ЖАХ, 10, 164 (1955); Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Укр. хим. журнал, 25, 81 (1959).



КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ ТРЕТ.БУТИЛГАЛОГЕНИДОВ  
В МЕТИЛЕНХЛОРИДЕ, ДИХЛОРЕТАНЕ И ДИБРОМЕТАНЕ

Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик

Киевский политехнический институт  
Киев-56, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 23 апреля 1975 г.

Спектроскопически по изменению концентрации трифенилвердазила изучена кинетика разложения  $t\text{-BuI}$  в метиленхлориде, 1,2-дихлор- и 1,2-дибромэтане,  $t\text{-BuBr}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ ,  $t\text{-BuCl}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в интервале температур 21–42°C,  $v = k[t\text{-BuX}]$ . В  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  скорости ионизации  $t\text{-BuCl}$ ,  $t\text{-BuBr}$  и  $t\text{-BuI}$  при 25°C относятся как 1:213:2650. Скорость реакции мало зависит от диэлектрической постоянной растворителя, в указанном ряду растворителей скорость ионизации  $t\text{-BuI}$  изменяется в 9 раз. Методом ПМР-спектроскопии показано, что в основном состоянии молекулы  $t\text{-BuI}$  мало сольватированы. Обсуждается влияние на активационные параметры ионизации  $t\text{-BuX}$  сольватации активированного комплекса молекулами галогенсодержащего растворителя за счет образования Н-связей.

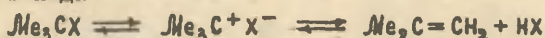
Кинетика ионизации трет.бутилгалогенидов в галогенсодержащих органических растворителях (кроме галоидбензолов<sup>1,2</sup>) практически не изучена. В литературе имеются данные по кинетике разложения жидкого  $t\text{-BuCl}$  ( $k_{25} = 2.37 \cdot 10^{-14} \text{ с}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 34.5 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -6.0 \text{ э.е.}$ , рассчитано по<sup>3</sup>) и вычислено значение константы скорости ионизации  $t\text{-BuCl}$  при 120°C в перфтороктане ( $k_{120} = 6.3 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ )<sup>4</sup>.

Для изучения влияния специфической сольватации галогенсодержащих органических соединений на скорость ионизации  $t\text{-BuX}$  мы выбрали в качестве растворителей метиленхлорид,



1,2-дихлор- и 1,2-дибромэтан. Эти растворители имеют достаточно полярные связи С-Н и должны эффективно сольватировать ионную пару  $t\text{-Bu}^+\text{X}^-$  (предполагаемое переходное состояние при разложении  $t\text{-BuX}$ ).

Скорость разложения  $t\text{-BuX}$  контролировали спектроскопически по изменению концентрации трифенилвердазила (в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\lambda_{\text{max}}=720$ ,  $\lg \epsilon = 3.65$ ), который быстро и количественно реагирует с отщепляющимся галогеноводородом<sup>5,6</sup>. В этих условиях скорость разложения  $t\text{-BuX}$  определяется стадией ионизации бутилгалогенида<sup>2,6</sup>



Растворители очищали согласно<sup>7</sup>, а  $t\text{-BuX}$  как в<sup>6</sup>. Специальными опытами было показано, что использованные нами растворители в условиях кинетических опытов не реагируют с трифенилвердазидом. Концентрация  $t\text{-BuX}$  в опытах была  $0.05\text{--}1.1$  моль/л, радикала —  $(2\text{--}5) \cdot 10^{-4}$  моль/л. Степень разложения  $t\text{-BuX}$  в кинетических опытах составляла  $0.2\text{--}0.01\%$ . Спектры ПМР  $t\text{-BuJ}$  в изученных растворителях снимали как раньше<sup>2,6</sup>.

### Результаты и обсуждение

Полученные данные по кинетике ионизации  $t\text{-BuJ}$  и  $t\text{-BuBr}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  приведены в таблице. В первой графе таблицы даны также значения диэлектрических постоянных растворителей при  $25^\circ\text{C}$  ( $\epsilon$ )<sup>9</sup> и хим.сдвиги протонов  $t\text{-BuJ}$  в изученных растворителях. Во всех случаях скорость реакции хорошо описывается уравнением  $v=k[t\text{-BuX}]$ . Для  $t\text{-BuCl}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$   $k=2.87 \pm 0.01 \cdot 10^{-10}$  с<sup>-1</sup>.

Данные ПМР показывают, что величина хим.сдвига протонов  $t\text{-BuJ}$  в изученных растворителях практически такая же, как и в  $\text{CCl}_4$  ( $\delta=1.94$  м.д.). Это говорит о том, что  $t\text{-BuJ}$  в основном состоянии слабо сольватируется молекулами галогенсодержащего растворителя<sup>10</sup>.

Скорость ионизации  $t\text{-BuX}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  меньше, чем в других апротонных растворителях, зависит от природы галогена. Так, скорости ионизации  $t\text{-BuCl}$ ,  $t\text{-BuBr}$  и  $t\text{-BuJ}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$  относятся как  $1:216:2650$ . В ацетонитриле это отношение

Таблица

Кинетические параметры ионизации  $t\text{-BuI}$  и  $t\text{-BuBr}$   
в галогенорганических растворителях

Раствори- тель	$t, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.	$\Delta G^\ddagger$ (298°K) ккал/моль
I	2	3	4	5	6
t-BuI					
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> $\epsilon=8.93$ $\delta=1.95$	25.0	$7.62 \pm 0.05$	$17.4 \pm 1.0$  $z=0.990$	$28.1 \pm 3.4$	$25.8 \pm 1.0$
	29.2	$13.4 \pm 0.3$			
	35.2	$23.1 \pm 0.7$			
	38.0	$36.3 \pm 0.8$			
	40.5 <sup>±</sup>	$43.8 \pm 1.4$			
CH <sub>2</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl $\epsilon=10.38$ $\delta=1.95$	21.0	$3.88 \pm 0.08$	$19.8 \pm 0.6$  $z=0.995$	$20.4 \pm 1.8$	$25.9 \pm 0.6$
	25.0	$7.08^{\pm}$			
	25.5	$7.18 \pm 0.14$			
	30.5	$11.1 \pm 0.3$			
	33.5	$17.2 \pm 0.1$			
38.9	$27.0 \pm 0.5$				
CH <sub>2</sub> Br-CH <sub>2</sub> Br $\epsilon=4.76$ $\delta=1.98$	25.0	$0.822 \pm 0.033$	$22.0 \pm 1.0$  $z=0.990$	$17.1 \pm 3.9$	$27.1 \pm 1.0$
	29.5	$1.57 \pm 0.02$			
	34.2	$2.76 \pm 0.14$			
	37.0	$4.05 \pm 0.15$			
	41.2	$6.10 \pm 0.02$			
t-BuBr					
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25.0	$0.611 \pm 0.009$	$16.6 \pm 0.3$  $z=0.998$	$35.7 \pm 1.0$	$27.3 \pm 0.3$
	25.5	$0.633 \pm 0.006$			
	34.9	$1.77 \pm 0.05$			
	39.5	$2.23 \pm 0.02$			
	41.5 <sup>±</sup>	$2.78 \pm 0.03$			

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
CH <sub>2</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl	25.0	0.179 $\pm$ 0.004	18.4 $\pm$ 1.0 $\alpha$ =0.990	32.2 $\pm$ 3.4	28.0 $\pm$ 1.0
	30.2	0.334 $\pm$ 0.001			
	34.7	0.534 $\pm$ 0.007			
	39.5	0.862 $\pm$ 0.007			
	42.5	1.21 $\pm$ 0.01			

\* На ~0.5°C ниже температур кипения растворов *t*-BuX в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (т.кип. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 40.8°C).

\*\* Рассчитано из температурной зависимости  $k$ .

составляет 1:545:23010 (25°C)<sup>6</sup>, в ацетоне - 1:300:25120 (для *t*-BuCl  $k_{25}=2.47 \cdot 10^{-10}$ , для *t*-BuBr  $k_{25}=7.41 \cdot 10^{-8}$ , для *t*-BuI  $k_{25}=6.2 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>)<sup>11</sup>, а в нитробензоле - 1:610:16480 (для *t*-BuCl  $k_{25}=1.82 \cdot 10^{-10}$ , для *t*-BuBr  $k_{25}=1.11 \cdot 10^{-7}$ , для *t*-BuI  $k_{25}=3.00 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>)<sup>2,12</sup>.

Меньшую, чем в других апротонных растворителях, чувствительность скорости ионизации *t*-BuX в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> от природы галогена можно объяснить особенностями специфической сольватации в этом растворителе. Сольватация активированного комплекса в метиленхлориде происходит за счет образования H-связей, причем прочность водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности галогена в *t*-BuX (I < Br < Cl), что частично компенсирует снижение скорости реакции в ряду *t*-BuI > *t*-BuBr > *t*-BuCl. Известно, что в протонодонорных растворителях скорость ионизации *t*-BuX значительно меньше зависит от природы галогена, чем в апротонных. Так, скорости ионизации *t*-BuCl, *t*-BuBr и *t*-BuI в CH<sub>3</sub>OH относятся как 1:40:143, а в воде - 1:26:53 (25°C)<sup>13</sup>. В уксусной кислоте при переходе от *t*-BuCl к *t*-BuBr скорость реакции возрастает только в 15 раз<sup>14</sup>.

Сопоставление констант ионизации *t*-BuX в нитробензоле, ацетоне и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> показывает, что скорость реакции мало зависит от природы растворителя, несмотря на то, что диэлектри-

ческая постоянная этих растворителей изменяется достаточно сильно (34.6, 20.5 и 8.9 соответственно). Примечательно, что для каждого бутилгалогенида в этих растворителях наблюдается своя зависимость скорости реакции от природы растворителя (даны относительные значения  $k_{25}$ ).

$\text{PhNO}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	
4	7.2	I	( <i>t</i> -BuJ)
I.8	I.2	I	( <i>t</i> -BuBr)
I	I.4	I.6	( <i>t</i> -BuCl)

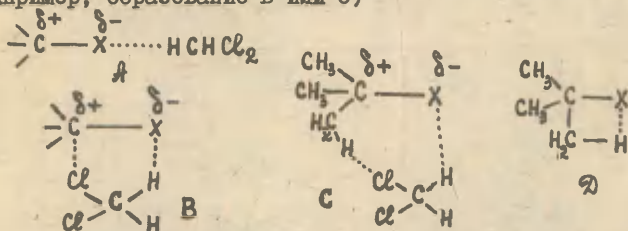
Скорость ионизации *t*-BuBr несколько возрастает с увеличением  $\epsilon$ , а *t*-BuCl — падает. Для *t*-BuJ максимальное значение скорости реакции наблюдается в ацетоне. Эти сопоставления показывают, что решающий вклад в изменение скорости реакции в рассмотренных растворителях вносят эффекты специфической сольватации.

Скорости ионизации *t*-BuJ и *t*-BuBr в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  выше, чем в дихлорэтаноле, хотя диэлектрическая постоянная последнего заметно больше (см. таблицу). Интересно, что при переходе от *t*-BuJ к *t*-BuBr в обоих растворителях происходит снижение как  $\Delta H^\ddagger$ , так и  $\Delta S^\ddagger$ . Между тем имеющиеся в литературе сведения показывают, что снижение скорости реакции как в протонодонорных, так и апротонных растворителях в ряду *t*-BuJ > *t*-BuBr > *t*-BuCl связано, как правило, с увеличением  $\Delta H^\ddagger$ <sup>2,6,13</sup>. В  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  мы наблюдаем совершенно иной эффект — снижение скорости реакции при переходе от *t*-BuJ к *t*-BuBr обусловлено уменьшением энтропии активации, то есть повышением пространственных требований к переходному состоянию. При этом необходимо отметить, что увеличение свободной энергии активации ( $\Delta G^\ddagger$ ) в результате уменьшения  $\Delta S^\ddagger$  частично компенсируется снижением  $\Delta H^\ddagger$ . В отличие от этого, уменьшение скорости ионизации *t*-BuJ в ряду растворителей  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  связано в основном с увеличением  $\Delta H^\ddagger$ .

Наблюдающиеся зависимости активационных параметров ио-



низации  $t\text{-BuX}$  от природы растворителя и галогена в реагенте находит свое объяснение, если предположить, что при сольватации активированного комплекса наряду с образованием линейных сольватов (А) имеет место также более строгая ориентация молекулы растворителя по отношению к  $t\text{-BuX}$  (например, образование В или С)



Полученные нами данные показывают, что величина  $\Delta S^\ddagger$  уменьшается с увеличением полярности связи C-H растворителя (значения  $\delta$  для  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  в  $\text{CCl}_4$  равны 5.33, 3.69 и 3.63 м.д. соответственно<sup>15</sup>) и электроотрицательности галогена в  $t\text{-BuX}$ , то есть с увеличением прочности Н-связи (таблица). Следовательно, можно сделать вывод, что с увеличением энергии сольватации переходного состояния за счет образования водородной связи возрастает вероятность образования активированных комплексов типа В или С. Дело в том, что в неполярных растворителях ионизация связи C-X в переходном состоянии может быть связана с образованием четырехчленного комплекса Д (внутримолекулярная Н-связь)<sup>16</sup>. При увеличении энергии сольватации  $t\text{-BuX}$  за счет образования межмолекулярной Н-связи (А, В, С) вероятность образования переходного состояния Д должна снижаться.

Образование переходного состояния типа С постулируется для случая ионизации  $t\text{-BuCl}$  в анилине<sup>17</sup>. Основанием для этого послужил тот факт, что скорость ионизации  $t\text{-BuCl}$  ( $k_{25} = 7.4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ ) в анилине, который имеет довольно низкую диэлектрическую постоянную (6.99), практически такая же, как в метаноле ( $k_{25} = 7.9 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ )<sup>13</sup>.

Строгая ориентация растворителя по отношению к реагенту в переходном состоянии приводит в конечном счете к более значительному снижению свободной энергии активации, чем это



следует из зависимости  $\lg k - (\epsilon - 1)/(2\epsilon - 1)^8$ . Действительно, скорость ионизации  $t\text{-BuCl}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  выше, чем в ацетоне или  $\text{PhNO}_2$ .

Интересно с этой точки зрения сопоставить данные по кинетике ионизации жидкого  $t\text{-BuCl}^8$  и  $t\text{-BuCl}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Хотя диэлектрическая постоянная  $t\text{-BuCl}$  (9.57) несколько выше, чем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , скорость ионизации в первом случае на четыре порядка ниже, чем во втором. Это связано, видимо, со слабой сольватацией ионной пары  $t\text{-Bu}^+ \text{Cl}^-$  молекулами  $t\text{-BuCl}$ , что приводит к резкому снижению скорости реакции за счет увеличения  $\Delta H^\ddagger$  (34.5 ккал/моль). Мы видим, сколь существенным является вклад специфической сольватации  $t\text{-BuCl}$  даже при сравнительно низких значениях  $\epsilon$ .

#### Литература

1. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Этот журнал, 4, 381 (1967).
2. Г.Ф.Дворко, Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, Этот журнал, II (3/4) (1974).
3. Е.С.Рудаков, Г.П.Валуева, В.П.Третьяков, Этот журнал, 4, 150 (1967).
4. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Этот журнал, 4, 862 (1967).
5. F.A. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 85, 485 (1973).
6. Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик, Г.Ф.Дворко, Этот журнал, II, 331 (1974).
7. А.Вайсберг и др., Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
8. Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко, Этот журнал, II, 4(42), 839 (1975).
9. Р.Ю.Ахадов, Диэлектрические свойства чистых жидкостей, Изд. стандартов, М., 1972.
10. H.S. Armstrong, M.J. Aroney, R.K. Duffin, H.J. Stootman, J.C.S. Perkin 11, 1973, 1272.

11. Н. И. Кулик, Э. А. Пономарева, ДАН УССР, 1975, 329.  
12. И. А. Коппель, В. А. Пальм, Этот журнал, 1, 170 (1964).  
13. J. Biordi, A. E. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 1962, 4301.  
14. M. N. Abraham, J. C. S. Perkin 11, 1972, 1343.  
15. Дж. Эмсли, Дж. Фаней, И. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, Мир, М., 1968, т. 2, 415.  
16. M. N. Abraham, R. J. Abraham, J. C. S. Perkin 11, 1974, 47.  
17. Г. Н. Валueva, Е. С. Рудаков, Этот журнал, 2, 291 (1965).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  $\alpha$ -ГАЛОИДНИТРОАЛКАНОВ. У. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ АРИЛХЛОРИННITРОМЕТАНОВ.А.Г.Базанов, М.Ф.Козлова, И.В.Целинский Б.В.Гадаспов и  
С.М.ДзюбенкоЛенинградский технологический институт имени Ленсовета,  
Ленинград, Л-13, Московский пр., 26

Поступило 4 мая 1975 г.

Спектрофотометрическим методом измерены константы ионизации ряда арилхлорнитрометанов, а также скорости их протолитических реакций в водных буферных растворах при 25°. Значения  $pK_a$  арилхлорнитрометанов превосходно коррелируются индукционными константами  $\sigma^0$  заместителей в бензольном ядре по уравнению Гаммета; величина  $\rho^0$  составляет  $-1.13 \pm 0.05$ . Коэффициенты уравнения Бренстеда, связывающего константы скорости реакций диссоциации арилхлорнитрометанов и рекомбинации их анионов со значениями  $pK_a$  соответствующих СН-кислот, выходят за рамки обычных значений между 0 и 1 ( $\alpha = -0.23$ ,  $\beta = 1.23$ ). Показано, что аномалия бренстедовских коэффициентов связана с эффектами специфической сольватации хлорнитрокарбанионов.

Ранее [1] было показано, что эффект специфической сольватации кислородных атомов нитрогруппы  $\alpha$ -хлорнитрокарбанионов в водном растворе обуславливает сравнительно слабую зависимость значений  $pK_a$  хлорнитроалканов от полярных констант  $\sigma^*$  заместителей и приводит к аномальным значениям бренстедовских коэффициентов в серии с переменным субстратом. Однако использованные в [1] объекты содержат разнородные заместители, в ряду которых изменяются одновременно как индукционный, так и стерический эффекты. Это обстоятельство могло привести к искажению корреляций по уравнениям Тафта и Бренстеда. Поэтому представляло интерес исследовать влияние полярного и сольватационного эффектов на термодинамическую и кинетическую кислотность в

серия  $\alpha$ -хлорнитросоединений, где пространственный эффект заместителя оставался бы постоянным. С этой целью нами была исследована серия мета- и пара-замещенных арилхлорнитрометанов. Все измерения проводились спектрофотометрическим методом при  $25^{\circ}$  и ионной силе 0.10 на длине волны максимума поглощения хлорнитрокарбаниона (табл. I). Константы ионизации были вычислены из величин ионизационных отношений, определенных в водных буферных растворах с различными значениями pH в интервале  $pK_a \pm 0.7$ . В таблице I приведены значения  $pK_a$  арилхлорнитрометанов наряду с характеристиками поглощения их анионов в ультрафиолете и величинами констант  $\sigma^{\circ}$  заместителей в бензольном ядре.

Таблица I. Термодинамические значения  $pK_a$  арилхлорнитрометанов, УФ-спектры поглощения их анионов и константы  $\sigma^{\circ}$  заместителей в ядре.

№ п/п	$RC_6H_4CH(Cl)NO_2$ , R =	$pK_a$	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$I_{\text{гЭ}}$	$\sigma^{\circ}$
1	п- $CH_3$	$6.07 \pm 0.02$	295	4.10	-0.15
2	п- $CH_3O$	$6.01 \pm 0.01$	297	4.16	-0.12
3	H	$5.99 \pm 0.01$	294	4.08	0
4	п-Br	$5.64 \pm 0.02$	303	4.16	0.26
5	м-Cl	$5.57 \pm 0.02$	303	4.05	0.37
6	м- $NO_2$	$5.09 \pm 0.03$	295	4.14	0.70
7	п- $NO_2$	$5.00 \pm 0.04$	380	3.80	0.82

Зависимость термодинамической кислотности арилхлорнитрометанов от индукционных констант  $\sigma^{\circ}$  заместителей в ядре представлена графически на рис. I.

Наличие bathochromного сдвига максимумов поглощения анионов арилхлорнитрометанов ( $\lambda_{\text{макс.}} = 294-380$  нм по сравнению с  $\lambda_{\text{макс.}} = 220-245$  нм для алифатических  $\alpha$ -хлорнитрокарбанионов) говорит о некотором сопряжении между карбанионом и ароматическим ядром. По-видимому, пространственные требования плоско-



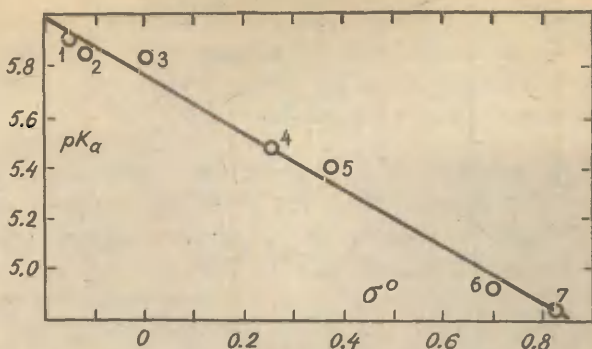


Рис. I. Зависимость значений  $pK_a$  арилхлорнитрометанов от полярных констант заместителей  $\sigma^o$ . Нумерация соответствует табл. I.

го хлординитрокарбанионного фрагмента меньше, чем динитрокарбанионного, так как по данным [2] динитрометильный фрагмент в анионах арилдинитрометанов не сопряжен с ядром из-за пространственных затруднений. Однако обработка значений  $pK_a$  арилхлорнитрометанов по уравнению типа Юкава-Пуно [3] привела к значению параметра чувствительности к эффекту сопряжения, незначимо отличающемуся от нуля. Этот факт говорит о том, что эффект сопряжения проявляется главным образом в возбужденном состоянии арилхлорнитрокарбанионов, а в основном состоянии его вклад незначителен по сравнению с полярным эффектом, что оправдывает использование простого уравнения Гаммета. Расчет корреляционных параметров этого уравнения привел к ур. I (табл. 3).

Сравнение полученного значения  $\rho^o = -1.13 \pm 0.05$  со значением  $\rho^* = -1.68 \pm 0.12$  для серии алифатических  $\alpha$ -хлорнитросоединений [1] показывает их существенное различие, связанное с отличием механизмов передачи полярного эффекта в алифатической и ароматической сериях [4]. При этом отношение  $\rho^*/\rho^o = 1.49$ , наблюдаемое в серии  $\alpha$ -хлорнитросоединений, находится в обычных пределах, наблюдавшихся для других реакционных серий [4], в отличие от серии гем-динитросоединений, где величина отношения  $\rho^*/\rho^o$  составляет 2.15 [2].



Скорости диссоциации арилхлорнитрометанов под действием ацетат-иона и рекомбинации их анионов под действием уксусной кислоты измерялись описанным ранее методом [6]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения  $pK_a$ , логарифмов констант скоростей диссоциации арилхлорнитрометанов под действием ацетат-иона ( $k_D^{AcO^-}$ ) и рекомбинации их анионов под действием уксусной кислоты ( $k_R^{AcOH}$ ) при 25° и ионной силе 0.10. а)

№ пп	$RC_6H_4CH(Cl)NO_2$ , R =	$pK_a$	$lg k_D^{AcO^-}$	$lg k_R^{AcOH}$
1	p-CH <sub>3</sub>	5.91	-1.91±0.02	-0.76±0.03
2	p-CH <sub>3</sub> O	5.85	-1.71±0.02	-0.61±0.02
3	H	5.83	-1.73±0.02	-0.66±0.01
4	p-Br	5.48	-1.38±0.01	-0.64±0.02
5	m-Cl	5.41	-1.30±0.02	-0.63±0.02
6	m-NO <sub>2</sub>	4.93	-0.61±0.02	-0.44±0.02
7	p-NO <sub>2</sub>	4.84	-0.56±0.02	-0.47±0.02

а) Константы скорости в л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>.

Корреляции логарифмов констант скоростей диссоциации арилхлорнитрометанов и рекомбинации их анионов со значениями  $pK_a$  субстратов приведены на рис. 2, соответствующие уравнения Бренстеда представлены в табл. 3 (№ 2 и 3).

Как видно из таблицы 3, коэффициенты уравнения Бренстеда ( $\alpha = -0.23$ ,  $\beta = 1.23$ ) имеют аномальные значения, выходящие за обычные пределы между 0 и 1, подобно тому, как это наблюдалось ранее в серии алифатических  $\alpha$ -хлорнитросоединений ( $\alpha = -0.20 \pm 0.11$ ,  $\beta = 1.23 \pm 0.11$  [1]). Хотя корреляционные зависимости, полученные в алифатической серии, ввиду отсутствия строгого постоянства реакционного центра рассматривались только как приближенные, теперь с достаточной достоверностью можно утверждать, что для  $\alpha$ -хлорнитросоединений, содержащих как алкильные, так и арильные заместители у реакционного центра, вели-

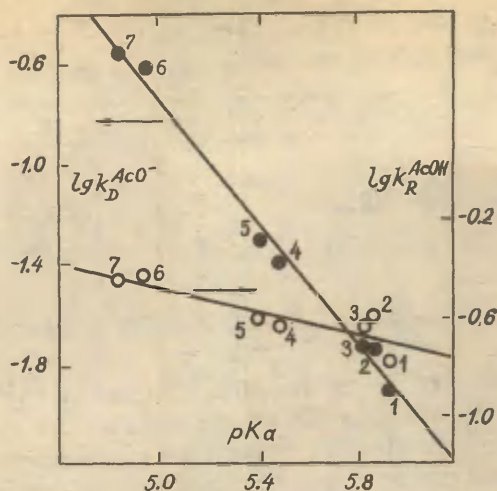


Рис. 2. Бренстедовские корреляции констант скоростей диссоциации арилхлорнитрометанов (сплошные кружки) и рекомбинации их анионов (полые кружки) со значениями  $pK_a$  субстратов. Нумерация соответствует табл. 2.

Таблица 3. Корреляционные уравнения для протолитических реакций арилхлорнитрометанов.

№№ ПП	Корреляционное уравнение	r	s	n
1	$pK_a = (5.77 \pm 0.02) - (1.13 \pm 0.05) \sigma^0$	0.995	0.04	7
2	$\lg k_D^{AcO^-} = (5.38 \pm 0.29) - (1.23 \pm 0.05) pK_a$	0.996	0.05	7
3	$\lg k_R^{AcOH} = (0.64 \pm 0.28) - (0.23 \pm 0.05) pK_a$	0.896	0.05	7

чина  $\rho$  превышает единицу (и, соответственно,  $\alpha$  меньше нуля).

Аналогичная аномалия наблюдалась ранее [9] в сериях I-арил-I-нитроэтанов и I-арил-2-нитропропанов (см. табл. 4). Было показано [10], что "степень аномальности" величины  $\rho$  (т.е. превышение его в сериях с переменным субстратом по сравнению со

**Таблица 4.** Значения  $\rho^0$  (в уравнении  $pK_a = pK_{a_0} + \rho^0 \sigma^0$ ) и  $\beta$  для протолитических реакций жирноароматических нитросоединений.

Субстрат	$\rho^0$	$\beta$
$ArCH(NO_2)_2$	$-1.53^a$	$0.75^b$
$ArCH(NO_2)Cl$	$-1.13$	$1.23$
$ArCH(NO_2)CH_3$	$-1.07^B$ $(-1.03^r)$	$1.37^{B,Д}$
$ArCH_2CH(NO_2)CH_3$	$-1.02^{B,e}$	$1.61^{B,Д}$

а) По данным [2] в воде при 20°. б) По данным [5] в воде при 20°. в) По данным [9] в 50% водном метаноле при 25°. г) По данным [13] в воде при 25°. д) Значение  $\beta$  определено по скоростям диссоциации под действием гидроксил-ионов, однако величина  $\beta$  практически не изменяется в широком интервале значений  $pK_B$  оснований-катализаторов. е) Вычислено из величины  $\rho^0 = -0.395$  для реакционного центра  $CH_2CH(NO_2)CH_3$  [9] делением на трансмиссионный коэффициент  $CH_2$ -группы.

значением  $\beta$  для серий с переменным катализатором) может служить мерой относительного вклада эффектов, отличных от индукционного, в стабилизацию переходного и конечного состояний ионизации  $CN$ -кислот. В данном случае таким дополнительным эффектом является специфическая сольватация атомов кислорода нитрокарбанионов, усиливающаяся по мере ослабления электроноакцепторного эффекта заместителя. Это положение можно иллюстрировать сопоставлением реакционных констант — гамметовских  $\rho^0$  для равновесия ионизации и коэффициентов уравнения Бренстеда ( $\beta$ ) при варьируемом субстрате для арилнитроалканов, содержащих различные заместители у реакционного центра (табл.4). Из таблицы 4 видно, что по мере ослабления электроноакцепторных свойств заместителя у реакционного центра ( $C-N$  связи) и соответствующего увеличения отрицательного заряда на кислородных атомах нитрогруппы карбанионов происходит уменьшение абсолютной величины  $\rho^0$  и увеличение  $\beta$  реакционной серии. причем, если величина  $\beta$  для арилдинитрометанов еще не выхо-

дит за рамки "нормальных" значений, то при замене одной нитрогруппы на галоген или метильную группу происходит скачок величины  $\rho$  до аномальной. Очевидно, что при увеличении электронной плотности на кислородных атомах нитрогруппы повышается способность нитрокарбаниона к образованию водородных связей с растворителем. Как отмечалось в работах [7, II], усиление роли специфической сольватации нитрокарбанионов приводит к снижению чувствительности констант ионизации СН-кислот к полярному эффекту заместителя, а также к аномалии бренстедовских коэффициентов в сериях с переменным субстратом.

Таким образом, значения  $\rho^0$  и  $\beta$  согласованно свидетельствуют в пользу значительной специфической сольватации  $\alpha$ -хлорнитрокарбанионов в водном растворе. По характеру сольватации хлорнитрокарбанионы близки к моонитрокарбанионам и значительно отличаются от динитрокарбанионов. По-видимому, это обусловлено тем, что, несмотря на сильно электроноакцепторный характер атома хлора, его  $\alpha$ -эффект, т.е. эффект р-электронного отталкивания, способствует смещению заряда аниона на кислородные атомы нитрогруппы, что усиливает их специфическую сольватацию. В то же время в переходном состоянии заряд зарождающегося карбаниона (близкого к состоянию гибридизации  $sp^3$ ) в значительной мере локализован на атоме углерода и кислородные атомы нитрогруппы сольватированы значительно слабее. Удаление заряда от заместителя в процессе движения по координате реакции от переходного состояния к карбаниону и обуславливает наблюдаемую аномалию бренстедовских коэффициентов.

#### Экспериментальная часть

Использованные в работе арилхлорнитрометаны были получены хлорированием натриевых солей соответствующих моонитросоединений в водном растворе. Арилнитрометаны синтезированы известными методами [12]. Хлорирование проводили при параллельной дозировке в реактор хлора и раствора натриевой соли, при этом поддерживали избыток хлора во избежание ионизации хлорнитросоединения и повторного хлорирования. По окончании дозировки продукт отделяли и очищали перегонкой в вакууме или кристаллизацией из подходящих растворителей. Чистота арилхлорнитромета-



нов по данным ГХХ составляла не менее 96–98%. Характеристики продуктов приведены в табл. 5.

**Таблица 5.** Физические характеристики и элементные анализы арилхлорнитрометанов.

Соединение (формула)	Т кип/мм (Т пл.)	$n_D^{20^0}$	Найдено %		Вычислено %	
			N	Cl	N	Cl
$C_6H_5CH(Cl)NO_2$ ( $C_7H_6ClNO_2$ )	72/I	1.5415	8.03	19.61	8.16	20.70
$p-CH_3C_6H_4CH(Cl)NO_2$ ( $C_8H_8ClNO_2$ )	81-2/I	1.5320	7.93	19.15	7.55	18.70
$p-CH_3OC_6H_4CH(Cl)NO_2$ ( $C_8H_8ClNO_3$ )	125-7/I	1.5380	6.80	17.10	6.95	17.23
$m-NO_2C_6H_4CH(Cl)NO_2$ ( $C_7H_5ClN_2O_4$ )	115-116	—	12.98	16.29	12.95	16.41
$p-BrC_6H_4CH(Cl)NO_2$ ( $C_7H_5BrClNO_2$ )	101/I	1.5422	5.60	—	5.59	14.18
$m-ClC_6H_4CH(Cl)NO_2$ ( $C_7H_5Cl_2NO_2$ )	80/I	1.5590	6.95	34.10	6.80	34.50
$p-NO_2C_6H_4CH(Cl)NO_2$ ( $C_7H_5ClN_2O_4$ )	72-74	—	13.02	16.34	12.95	16.41

Для приготовления буферных растворов использовались муравьиная, уксусная, янтарная, фосфорная и борная кислоты марки "х.ч.", а также гидроокись натрия марки "ч.", и дважды дистиллированная вода. Ионная сила буферных растворов доводилась до нужного значения добавлением хлорида калия квалификации "ч. д. а.". Экстраполяция значений  $pK_a$  к нулевой ионной силе проводилась по уравнению Дебая-Хюккеля [8]. Вычисленное значение  $lg f_{\pm}$  составляет -0.16. В остальном методы эксперимента описа-



ны нами ранее [1,6,7].

### Л и т е р а т у р а

1. А.Г.Базанов, И.В.Целинский, Н.Б.Никольская, М.Ф.Козлова и Б.В.Гидаспов, Реакц.способн.орг.соед., 10, 817 (1973).
2. Г.И.Колесецкая, И.В.Целинский, Л.И.Багал, Реакц.способн. орг.соед., 6, 387 (1963).
3. M.Yoshicka, K.Namamoto, T.Kubota, Bull.Chem.Soc.Japan, 35, 1723 (1962).
4. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967, стр. 143.
5. В.Н.Дронов, И.В.Целинский, И.Н.Шохор, Реакц.способн. орг.соед., 6, 948 (1969).
6. А.Г.Базанов, С.В.Алексеева, И.В.Целинский, Б.В.Гидаспов, Реакц.способн.орг.соед., 9, 367 (1972).
7. А.Г.Базанов, М.В.Чистякова, М.Ф.Козлова, И.В.Целинский, Б.В.Гидаспов, Реакц.способн.орг.соед., 10, 807 (1973).
8. Р.Робинсон, Р.Стокс, Растворы электролитов, ИЛ., М., 1963, стр. 273.
9. F.G.Bordwell, W.J.Boyle, Jr., K.C.Yee, J.Am.Chem.Soc., 92, 5026 (1970).
10. И.В.Целинский, Докт.дисс., ЛТИ им.Ленсовета, Л., 1974.
11. И.В.Целинский, В.Н.Дронов, Реакц.способн.орг.соед., 10, 797 (1973).
12. Л.П.Залукаев, Изв. ВУЗов, химия и хим.технология, 13, 1764 (1970); N.Kornblum, J.Am.Chem.Soc., 86, 2681 (1964); Орг.реакции, под ред. Р.Адамса, 12, 149 (1965).
13. F.G.Bordwell, W.J.Boyle, Jr., J.Am.Chem.Soc., 94, 3907 (1972).

УДК 543.257.1:661.733.1

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА И ДИОКСАНА

В.П.Черных, Т.С.Джан-Темирова, В.И.Макурина  
Харьковский фармацевтический институт, Харьков, УССР

Поступило 29 апреля 1975 г.

Методом потенциометрического титрования в 50% водном метаноле и 60% водном диоксане при 25°C определены константы ионизации этан-(бензол)-сульфенилоксамидов, замещенных амидов этан-(бензол)-сульфонилгидразидов щавелевой кислоты и N-ариламидов этан-(бензол)-сульфокислот.

Проведена корреляция  $pK_a$  изученных соединений с  $\sigma$ -константами Гаммета. Методом " $\rho - \rho$ " вычислены константы проводимости электронных влияний  $NHCOCONH$  и  $NH$  групп в 50% водном метаноле.

Продолжая изучение реакционной способности производных щавелевой кислоты [1-7], а также с целью выбора условий титрования для кинетических исследований реакции ацилирования сульфамидов [1-2] и сульфогидазидов [4] эфирами оксаминовых кислот были измерены константы ионизации этансульфенилоксамидов (серия А), замещенных амидов этансульфогидазидов щавелевой кислоты (серия Б), N-ариламидов

Таблица I  
Константы ионизации соединений  $\text{RSO}_2\text{NHR}$

№ соеди- нений	Серия	R	R'	pKa <sup>***</sup> в 50% водном метаноле
I	2	3	4	5
I	A	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{COCONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-п}$	4,78
2			$\text{COCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	4,72
3			$\text{COCONHC}_6\text{H}_5$	4,63
4			$\text{COCONHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	4,17
5	Б	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{NHCOCONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-п}$	8,27
6			$\text{NHCOCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	8,18
7			$\text{NHCOCONHC}_6\text{H}_5$	8,14
8			$\text{NHCOCONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-м}$	8,08
9			$\text{NHCOCONHC}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$	8,05
10			$\text{NHCOCONHC}_6\text{H}_4\text{Br-п}$	8,02
11			$\text{NHCOCONHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	7,80
12	B*	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-п}$	10,52
13			$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	10,35
14			$\text{C}_6\text{H}_5$	9,87
15			$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-п}$	9,30
16			$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	7,62
17	Г		$\text{COCONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-п}$	4,11
18			$\text{COCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	4,06

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
19	Г	$C_6H_5$	$COCONHC_6H_5$	3,95
20			$COCONHC_6H_4NO_2$ -п	3,56
21	Д	$C_6H_5$	$NHCOCONHC_6H_4OCH_3$ -п	7,66
22			$NHCOCONHC_6H_4CH_3$ -м	7,58
23			$NHCOCONHC_6H_4Cl$ -п	7,45
24			$NHCOCONHC_6H_4Cl$ -м	7,41
25			$NHCOCONHC_6H_4NO_2$ -п	7,19
26	Е	$C_6H_5$	$C_6H_4OCH_3$ -п	9,83
27			$C_6H_4CH_3$ -п	9,59
28			$C_6H_5$	9,28
29			$C_6H_4Br$ -п	8,47
30			$C_6H_4NO_2$ -п	7,02

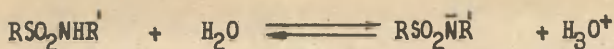
\* Для соединений I2, I3, I4, I5 и I6 pKa в 60% водном диоксиде не равны соответственно II,22; IO,98; IO,68; IO,02; 8,45.

✱ Средние отклонения значений pKa составляют  $\pm 0,01-0,03$ .

✱✱ Определение pKa проводили по методике, описанной в [6].

этансульфокислот (серия В), бензолсульфонилоксиамидов (серия Г), замещенных амидов бензолсульфогидразидов щавелевой кислоты (серия Д) и N-ариламидов бензолсульфокислоты (серия Е).

Процесс кислотной ионизации указанных групп веществ протекает согласно общей схеме:



Из данных табл. I видно, что константы ионизации сульфамидов зависят от природы радикалов, связанных с сульфонильной и амидной группами. Так замена ароматического радикала в сериях Г, Д, Е на алкильный (серии А, Б, В) приводит к уменьшению кислотности соединений ( $\Delta \text{pK}_a = 0,61 - 0,70$  ед.).

Более существенно кислотность сульфамидов меняется при замене радикалов при амидном азоте. При переходе от арил-амидов этан-(бензол)-сульфокилот (серии В, Е) к этан-(бензол)-сульфонилоксиамидам (серии А, Г) примерно в 2 раза усиливается кислотность последних по сравнению с первыми. Замена же водорода в сульфамидной группе на оксамидную (серия Б, Д) приводит к уменьшению кислотности соединений почти вдвое. Такое увеличение численных значений констант ионизации обусловлено, по-видимому, значительным увеличением электронной плотности на азоте сульфамидной группы за счет второго соседнего азота.

$\text{pK}_a$  изученных соединений в 50% водном метаноле почти на единицу меньше константы ионизации этих веществ в 60% водном диоксане, что может быть объяснено различными диэлектрическими постоянными этих растворителей [8].

Найденные значения  $\text{pK}_a$  в 50% водном метаноле для серий А, Б, Г и Д позволили обосновать выбор индикаторов для кинетических исследований взаимодействия арен-(алкан-) сульфамидов и арен-(алкан-) сульфогидразидов с эфирами



оксаминовых кислот.

В случае проведения кинетических исследований реакции ацилирования натриевых солей алкан- и арен-сульфамидов эфирами оксаминовых кислот в качестве индикатора для определения процентного содержания продуктов реакции может быть использован метиловый красный, а в случае ацилирования натриевых солей алкан- и арен-сульфогидазидов названными эфирами могут с равным успехом применяться феноловый красный, бромтимоловый синий, крезоловый красный и фенолфталеин.

С целью изучения количественного влияния заместителей на отщепление протона в сульфамидных и сульфогидазидных группах были рассчитаны реакционные константы для серий (А-Е, табл. 2).

Таблица 2  
Параметры корреляции зависимости рКа соединений  
от  $\sigma$ -констант Гаммета

Серия и № соединения, рКа которых взяты для составления уравнения	Корреляционное уравнение	№ урав- нения	$r^{**}$	S
I	2	3	4	5
А (I-4)	$pK_a = (4,62 \pm 0,01) - (0,581 \pm 0,006) \cdot \sigma$	1	0,999	0,012
Б (5-II)	$pK_a = (8,13 \pm 0,01) - (0,429 \pm 0,021) \cdot \sigma$	2	0,994	0,018
В (I2-I6)	$pK_a = (9,85 \pm 0,03) - (2,794 \pm 0,095) \cdot \sigma$	3	0,998	0,018
В* (I2-I6)	$pK_a = 10,57 \pm 0,03 - (2,656 \pm 0,107) \cdot \sigma$	4	0,998	0,138

I	2	3	4	5
Г (17-20)	$pK_a = (3,96 \pm 0,01) - (0,522 \pm 0,014) \cdot \sigma$	5	0,999	0,029
Д (21-25)	$pK_a = (7,53 \pm 0,01) - (0,420 \pm 0,032) \cdot \sigma$	6	0,992	0,027
Е (26-30)	$pK_a = (9,15 \pm 0,03) - (2,719 \pm 0,105) \cdot \sigma$	7	0,998	0,135

\* Уравнение (4) рассчитано на основе данных  $pK_a$  в 60% водном диоксане.

\*\* Значения реакционных констант ( $\rho$ ), коэффициента корреляции ( $\gamma$ ) и стандартного отклонения ( $s$ ) были рассчитаны методом наименьших квадратов [9] на ЭВМ "Наири-2".

Приведенные в табл. 2 значения  $\rho$  наглядно характеризуют чувствительность реакционных серий к отщеплению протона под влиянием заместителей в амидной части молекулы. Величины  $\rho$  для серий Б и Д равные 0,429 и 0,420 соответственно показывают, что изученные серии малочувствительны к структурным изменениям, что является следствием значительной удаленности заместителей от реакционного центра. Приближение этих заместителей к сульфамидной группе увеличивает чувствительность к структурным изменениям в молекуле ( $\rho$  в сериях  $B > A > Б; E > Г > Д$ ).

Значения  $\rho$  изученных серий дают возможность " $\rho \rho$ " методом [10] рассчитать электронную проводимость оксамидной ( $NHCOCONH$ ) и  $NH$ -групп. В табл. 3 приводятся значения констант проводимости электронных влияний ( $\mathcal{X}$ ) названных

групп, вычисленных на двух примерах отношения реакционных констант различных серий.

Таблица 3

Электронная проводимость  $\text{NHCOCONH}$  и  $\text{NH}$  групп

Группа	Отношение значений $\rho$ реакционных серий	$\alpha$
$\text{NHCOCONH}$	Б/В	0,15
	Д/Е	0,16
$\text{NH}$	Б/А	0,74
	Д/Г	0,80

По данным [3,6]  $\alpha$   $\text{NHCOCONH}$  составляет 0,19;  $\alpha$   $\text{NH}$  0,73 (0,81).

#### Л и т е р а т у р а

1. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 1832 (1967).
2. П.А.Петюнин, Б.П.Черных, И.П.Банний, Реакц.способн.орг. соедин., 7, 162 (1970).
3. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, Укр.хим.ж., 40, 414 (1974).
4. В.П.Черных, В.И.Макурина, В.И.Гридасов, П.А.Петюнин, Реакц.способн.орг.соедин., II, 7 (1974).
5. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, Реакц.способн. орг.соедин., II, 13 (1974).
6. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц.способн. орг. соедин., 9, 158 (1972).
7. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, ЖОрХ, 10, 2584 (1974).
8. Спр.хим., Изд. "Химия", 4, 418 (1967).
9. Л.М. Батунер, М.Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., изд. "Химия", 1971.
10. В.А. Палым, Усп. хим., 30, 1069 (1961).

УДК [547.581:543.253]:543.257.1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Л.Н.Быкова, С.И.Петров, Л.А.Карасева, Е.М.Горюнина,  
А.Д.Галицын

Московский текстильный институт

Московский технологический институт пищевой промышленности

Поступило 4 мая 1975 г.

С целью исследования дифференцирующего действия диметилсульфоксида (ДМСО) на потенциометрическое и полярографическое поведение замещенных бензойной кислоты измерены их потенциалы полунейтрализации и потенциалы полуволн восстановления на ртутном капельном электроде. Потенциометрическим методом исследованы 34 кислоты с галоген-, окси-, нитро- и некоторыми другими заместителями в м-, п-, и о-положениях; полярографическим методом исследованы 26 кислот. Сопоставление потенциометрических  $E_{1/2}$  с  $\sigma$ -константами заместителей и  $pK_A/H_2O$  показало, что бензойные кислоты разбиваются на три подсерии - кислоты, содержащие только м- и п-заместители; кислоты, содержащие о-заместители или о-, м- и п-заместители в одной молекуле; кислоты, содержащие 2-ОН заместители. Сопоставление полярографических  $E_{1/2}$  с  $\sigma$ -константами и  $pK_A/H_2O$  показало, что бензойные кислоты разбиваются на три подсерии, содержащие в молекуле м-, п- и о-заместители, соответственно. Установлен большой дифференцирующий эффект ДМСО на потенциометрическое и полярографическое поведение замещенных бензойной кислоты.



Дифференцирующее действие неводных растворителей в отношении замещенных бензойной кислоты исследовано рядом авторов <sup>1-9</sup>. Анализ данных различных авторов по исследованию дифференцирующего действия неводных растворителей на силу бензойных кислот на основе измерения констант диссоциации, потенциалов полунейтрализации и на основе уравнения Гаммета дан в работе <sup>1</sup>. Наиболее широко дифференцирующее действие исследовано методом измерения потенциалов полунейтрализации бензойных кислот в среде спиртов, кетонов, ацетонитрила, метилпиirroлидона, пропиленкарбоната, диметилформамида и диметилсульфоксида. Однозначно установлено, что бензойные кислоты образуют две подсерии — кислоты, содержащие м- и п-заместители, и кислоты, содержащие о-заместители, а также о-, м- и п-заместители в одной молекуле. 2-ОН-замещенные кислоты дают отклонения вследствие анионной стабилизации в среде неводных растворителей за счет внутримолекулярной водородной связи. Дифференцирующее действие ДМСО на силу бензойных кислот исследовано достаточно полно <sup>1,4,6-8</sup>. Однако полярографическое поведение бензойных кислот в ДМСО не исследовалось совсем.

Задачей данной работы является потенциометрическое и полярографическое исследование в среде ДМСО бензойных кислот, содержащих различные заместители в м-, п- и о-положениях относительно карбоксильной группы. Настоящая работа является продолжением потенциометрического и полярографического исследования поведения бензойных кислот в среде диметилформамида, которое выполнено ранее тремя из авторов данной статьи. ДМСО является апротонным диполярным растворителем с высоким дифференцирующим эффектом, поэтому исследование поведения кислот в его среде наряду с теоретическим имеет и практическое значение при разработке методов их анализа.

Потенциометрическим методом исследованы 34 бензойные кислоты, содержащие галоген-, нитро-, окси-, метил-, этил- и метокси-заместители; некоторые кислоты имели в одной молекуле несколько заместителей. Для каждой кислоты потенциал

полунейтрализации измеряли не менее трех раз по кривым потенциометрического титрования или измерением ЭДС полунейтрализованных растворов кислот<sup>2</sup>. В качестве титранта использовали 0,1*n* раствор гидроксида тетраметиламмония, приготовленный в среде ДМСО из 10% водного раствора. Содержание воды в точке полунейтрализации не превышало 1,5% вес. с учетом содержания воды в исходном ДМСО. Содержание воды в ДМСО, определенное титрованием реактивом Фишера, составляло 0,7% вес. Потенциалы полунейтрализации замещенных бензойной кислоты корректированы на потенциал полунейтрализации бензойной кислоты для уменьшения влияния колебаний диффузионно-фазового потенциала. Средняя квадратичная ошибка единичного измерения потенциала полунейтрализации, рассчитанная при числе степеней свободы  $f=64$ , составляла 10 мВ.

Потенциалы полуволи восстановления на ртутном капельном электроде бензойных кислот измерены на полярографе ДП-60. Характеристики капилляра:  $m=1,24 \text{ мл/сек.}$ ;  $\tau=5,4 \text{ сек.}$ ;  $m^{2/3} \tau^{1/6}=1,531 \text{ мл}^{2/3} \text{ сек.}^{1/6}$  в растворе фона без наложения напряжения. В качестве фона использовали 0,05*n*. раствор йодистого тетраэтиламмония в ДМСО. При определении потенциалов полуволи для всех кислот поляротографировали растворы по крайней мере трех концентраций, для каждой из которых снимали не менее двух кривых. Анодом служила донная ртуть, потенциалы полуволи определяли по отношению к водному насыщенному каломельному элементу, измеряя по отношению к нему потенциал ртутного дна.

Поляротографическим методом исследовано 26 бензойных кислот. По сравнению с потенциометрическим методом не исследованы кислоты, содержащие нитро-заместители и кислота с заместителями 3,5- $\text{Cl}_2$ -2,4- $(\text{OH})_2$ , поляротограмма которой имеет сложный характер. Средняя квадратичная ошибка единичного измерения потенциала полуволи, рассчитанная при числе степеней свободы  $f=185$ , составляла 5 мВ.

Большинство бензойных кислот в ДМСО дают хорошо выраженные поляротографические волны, которые полностью подавляются при добавлении к поляротографируемому раствору гидроксида тетраалкиламмония.

В таблице I даны значения показателей констант диссоциации кислот в воде<sup>10</sup>, значения  $\sigma$ -констант заместителей<sup>11</sup>, потенциалы полунейтрализации кислот в ДМСО, потенциалы полувосстановления кислот на ртутном капельном электроде по отношению к н.к.э. Для исключения влияния диффузионно-жидкостного потенциала на границе неводный исследуемый раствор-солевой мостик электрода сравнения значения потенциалов полуволи приведены к потенциалу полуволны бензойной кислоты

$\Delta E_{1/2}$ . На зависимостей  $\lg \frac{1}{\alpha} \frac{1}{n}$  от  $E$  найдены наклоны прямых, соответствующие значениям  $\frac{0,058}{\alpha n}$ , а из последних—значения  $\alpha$  (коэффициент переноса заряда) при  $n=1$ .

Таблица I

Потенциометрические и полярографические характеристики замещенных бензойной кислоты в среде диметилсульфоксида,  $\sigma$ -константы заместителей и  $pK_A(H_2O)$  кислот.

№ пп	Заместитель	$pK_A(H_2O)$	$\Sigma \sigma$	Потенц.	Полярограф.		
				$\Delta E_{1/2}, \text{ мВ}$	$E_{1/2}, \text{ в. от н.к.э.}$	$\Delta E_{1/2}, \text{ в.}$	$\alpha$
1	2	3	4	5	6	7	8
I	H	4,20	0,00	0	-2,13	0	0.644
2	4-F	4,14	+0,06	-39	-2,15	-0,02	0.610
3	3-F	3,87	+0,34	-60	-2,02	+0,11	0.580
4	2-F	3,27	+0,93	-11	-2,08	+0,05	0.552
5	4-Cl	4,03	+0,23	-14	-1,94	+0,19	0.610
6	3-Cl	3,81	+0,37	-74	-1,98	+0,15	0.504
7	2-Cl	2,89	+1,28	-47	-1,93	+0,20	0.483
8	2,4-Cl <sub>2</sub>	2,76	+1,51	-121	-1,77	+0,36	0.483
9	4-Br	3,97	+0,23	-7	-1,84	+0,29	0.483
10	3-Br	3,81	+0,39	-30	-1,88	+0,25	0.725
11	2-Br	2,85	+1,35	-56	-1,85	+0,28	0.414
12	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,35	-0,15	+8	-2,22	-0,09	0.580
13	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,79	+0,41	+29	-2,20	-0,07	0.580
14	4-CH <sub>3</sub>	4,37	-0,17	+1	-2,23	-0,10	0.610
15	3-CH <sub>3</sub>	4,25	-0,07	+37	-2,17	-0,04	0.644
16	4-CH <sub>3</sub> O	4,50	-0,27	+23	-2,31	-0,18	0.504
17	4-NH <sub>2</sub>	4,92	-0,66	+101	-2,48	-0,35	0.483

I	2	3	4	5	6	7	8
18 3-NH <sub>2</sub>	4,74	-0,16	+60	-2,24	-0,11	0.483	
19 2-NH <sub>2</sub>	4,97	-	+10	-2,28	-0,15	0.483	
20 4-OH	4,54	-0,36	+67	-2,17	-0,04	0.580	
21 3-OH	4,08	-0,00	+39	-2,17	-0,04	0.610	
22 2-OH	2,99	+1,22	-235	-1,98	+0,15	0.414	
23 2,4-(OH) <sub>2</sub>	3,29	+0,86	-140	-2,03	+0,10	0.446	
24 3,4-(OH) <sub>2</sub>	4,48	-0,36	+93	-2,34	-0,21	0.400	
25 2,3,4-(OH) <sub>3</sub>	—	+0,86	-155	-2,01	+0,12	0.464	
26 3,4,5-(OH) <sub>3</sub>	4,40	-0,36	—	-2,29	-0,16	0.387	
27 3,5-Cl <sub>2</sub> -2,4-(OH) <sub>2</sub>	—	+1,60	-346	-	-	-	
28 4-NO <sub>2</sub>	3,40	+0,78	-144	-	-	-	
29 3-NO <sub>2</sub>	3,46	+0,71	-139	-	-	-	
30 2-NO <sub>2</sub>	2,20	+1,99	-169	-	-	-	
31 2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,43	+2,77	-265	-	-	-	
32 3,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,80	+1,42	-215	-	-	-	
33 2-Cl-3-NO <sub>2</sub>	2,06	+1,99	-198	-	-	-	
34 2-Cl-4-NO <sub>2</sub>	2,00	+2,06	-188	-	-	-	
35 2-Cl-5-NO <sub>2</sub>	2,21	+1,99	-183	-	-	-	

Сопоставление потенциалов полунейтрализации замещенных бензойной кислоты в среде ДМСО с  $\sigma$ -константами заместителей показало, что имеют место три зависимости  $\Delta E_{1/2}$  (потенц.)-  $\sigma$  (рис. I<sup>a</sup>). Одна зависимость соответствует бензойным кислотам, содержащим только м- и п-заместители, вторая - кислотам, содержащим только о-заместители или о-заместители наряду с м- и п-заместителями, третья - кислотам, содержащим в о-положении оксигруппу. Предположение о наличии отдельной зависимости для о-оксизамещенных кислот подтверждает высокий коэффициент корреляции ( $r=0,997$ ).

Сопоставление потенциалов полунейтрализации бензойных кислот с показателями констант диссоциации кислот в воде также показало наличие отдельных зависимостей: одной - для м- и п-замещенных кислот и второй - для кислот, содержащих о-заместители, соответственно (рис. I<sup>b</sup>). Как видно из рис.



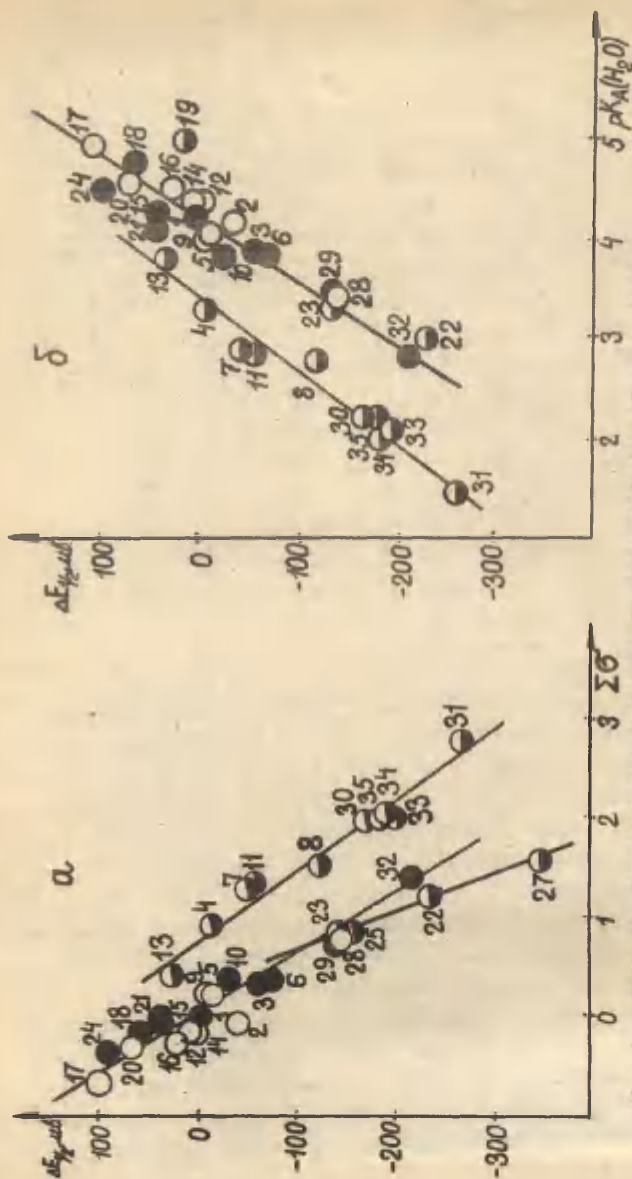


Рис.1. Зависимость потенциалов полунейтрализации бензойных кислот

а/ от  $\delta$ -констант заместителей, б/ от  $pK_A(H_2O)$ .

●-м-замещенные, ○-п-замещенные, ○-о-замещенные кислоты.

Нумерация точек соответствует порядковым номерам соединений в таблице 1.

$\Sigma\sigma$ , о-замещенные кислоты ведут себя как более слабые кислоты по сравнению с м- и п-замещенными, характеризующимися в водном растворе такими же значениями  $pK_A(H_2O)$ . Исключения, также, как и при сопоставлении с  $\sigma$ -константами заместителей, составляют о-оксизамещенные кислоты. К сожалению, для двух из четырех о-оксизамещенных кислот неизвестны значения  $pK_A(H_2O)$ , что не позволило вывести корреляционное уравнение для этих кислот. Аномально ведет себя 2-аминобензойная кислота, которая проявляет себя как более сильная, чем это следует из ее значения  $pK_A(H_2O)$ . Вероятно, это так же, как и в случае 2-оксизамещенных, связано с дополнительной стабилизацией аниона за счет внутримолекулярной водородной связи.

Результаты потенциометрического исследования бензойных кислот в ДМСО полностью согласуются с ранее описанным потенциометрическим поведением этих кислот в среде различных неводных растворителей<sup>2</sup>. Методом наименьших квадратов выведены уравнения, характеризующие зависимости потенциалов полунейтрализации бензойных кислот от значений  $\sigma$ -констант и  $pK_A(H_2O)$ . Уравнения представлены в табл.2, где приведены коэффициенты корреляции ( $r$ ) и стандартные отклонения ( $S$ ).

Таблица 2

Корреляционные уравнения зависимостей потенциалов полунейтрализации бензойных кислот от  $\Sigma\sigma$ -констант и  $pK_A(H_2O)$

№ пп	Кислоты	n	Уравнения	r	S, мв.
1	2	3	4	5	6
1	м- и п-замещенные	19	$\Delta E_{1/2} = -164,3 \Sigma\sigma$	0,957	25
2	о-замещенные	10	$\Delta E_{1/2} = -138,8 \Sigma\sigma + 105$	0,980	20
3	о-оксизамещенные	4	$\Delta E_{1/2} = -266,2 \Sigma\sigma + 83$	0,997	9

1	2	3	4	5	6
4	м- и п-заме- щенные	19	$\Delta E_{I/2} = 155,7 \text{pK} - 652$	0,946	28
5	о-замещенные	10	$\Delta E_{I/2} = 134,4 \text{pK} - 463$	0,981	20

Из таблицы 2 следует, что ДМСО также, как и другие неводные растворители, оказывают более высокое дифференцирующее действие в отношении м- и п-замещенных кислот, чем замещенных, содержащих о-заместители. Однако в отношении 2-ОН замещенных кислот дифференцирующее действие ДМСО наибольшее.

Сопоставление дифференцирующего действия на силу бензойных кислот ДМСО и других неводных растворителей показывает, что ДМСО обладает таким же высоким дифференцирующим действием как ацетонитрил и диметилформамид<sup>1,2,4</sup>. Зависимость полярографических потенциалов полуволи от  $\sigma$ -констант заместителей представлена на рис.2, а от  $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{O})$  - на рис.3. Из рис.2 и 3 видно, что имеют место линейные зависимости между значениями потенциалов полуволи бензойных кислот  $E_{I/2}$  и значениями  $\sigma$ -констант заместителей и  $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{O})$ .

Для зависимостей полярографических потенциалов полуволи от  $\sigma$ -констант заместителей и  $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{O})$  были выведены корреляционные уравнения. Коэффициенты корреляции для уравнений, соответствующих м- и п-замещенным кислотам оказались низкими (0,892 и 0,874) соответственно). В то же время уравнения, выведенные отдельно для м-замещенных и для п-замещенных характеризуются более высокими коэффициентами корреляции, которые приведены в табл.3. Это позволяет полагать, что м- и п-замещенные кислоты образуют две отдельные реакционные подсерии.

О-замещенные кислоты, содержащие м- и п-заместители, относятся к зависимости для о-замещенных; м-замещенные, содержащие также п-заместители, относятся к зависимости

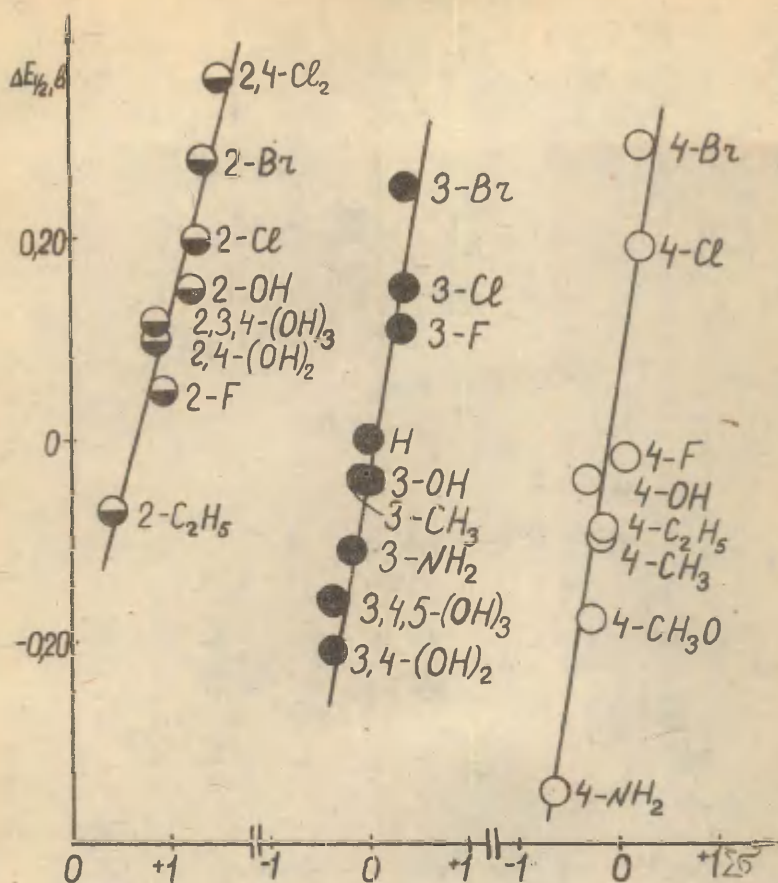


Рис.2. Зависимость потенциалов полуволн бензойных кислот от  $\sigma$ -констант заместителей. Обозначения те же, что на рис.1.



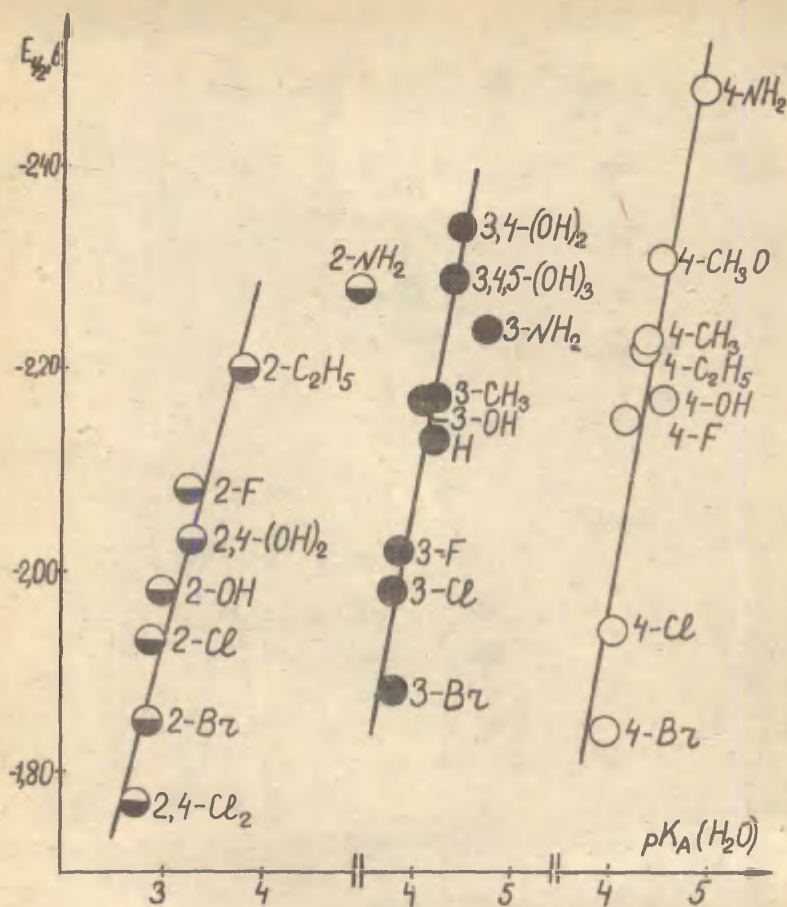


Рис.3. Зависимость потенциалов полуволн бензойных кислот от  $pK_A(H_2O)$ .  
Обозначения те же, что на рис.1.

для м-замещенных. Значение  $E_{I/2}$  для м-аминобензойной кислоты отклоняется от корреляционной прямой  $E_{I/2} = f(pK_A)$  более чем на 2  $\sigma$  (рис.3).

Таблица 3

Корреляционные уравнения зависимостей потенциалов полувоин восстановления бензойных кислот от  $\Sigma \sigma$ -констант и  $pK_A(H_2O)$

№	Кислоты	n	Уравнения	r	s, $\sigma$
1	2	3	4	5	6
1	м-замещенные	9	$\Delta E_{I/2} = 0,585 \Sigma \sigma$	0,947	0,05
2	п-замещенные	8	$\Delta E_{I/2} = 0,604 \sigma$	0,914	0,09
3	о-замещенные	8	$\Delta E_{I/2} = 0,368 \Sigma \sigma - 0,24$	0,957	0,04
4	м-замещенные	8	$E_{I/2} = -0,565 pK_A + 0,20$	0,957	0,05
5	п-замещенные	8	$E_{I/2} = -0,596 pK_A + 0,43$	0,919	0,09
6	о-замещенные	7	$E_{I/2} = -0,879 pK_A - 0,79$	0,946	0,05

В связи с этим в табл.3 соответствующее уравнение для м-замещенных кислот выведено без учета этой кислоты. По-видимому здесь сказывается образование "цвиттер-иона" в водной среде. При полярографическом изучении еноально ведет себя о-аминобензойная кислота так же, как и при потенциометрическом исследовании.

Из рис.3 следует, что о-замещенные бензойной кислоты по своему полярографическому поведению ведут себя как более слабые кислоты по сравнению с м- и п-замещенными, характеризующимися в водном растворе такими же значениями  $pK_A(H_2O)$ . Это хорошо согласуется с их вышеописанным потенциометрическим поведением, в то же время существенное отличие от потенциометрического поведения обнаруживают кислоты, содержащие оксигруппу в о-положении. Полярографич-

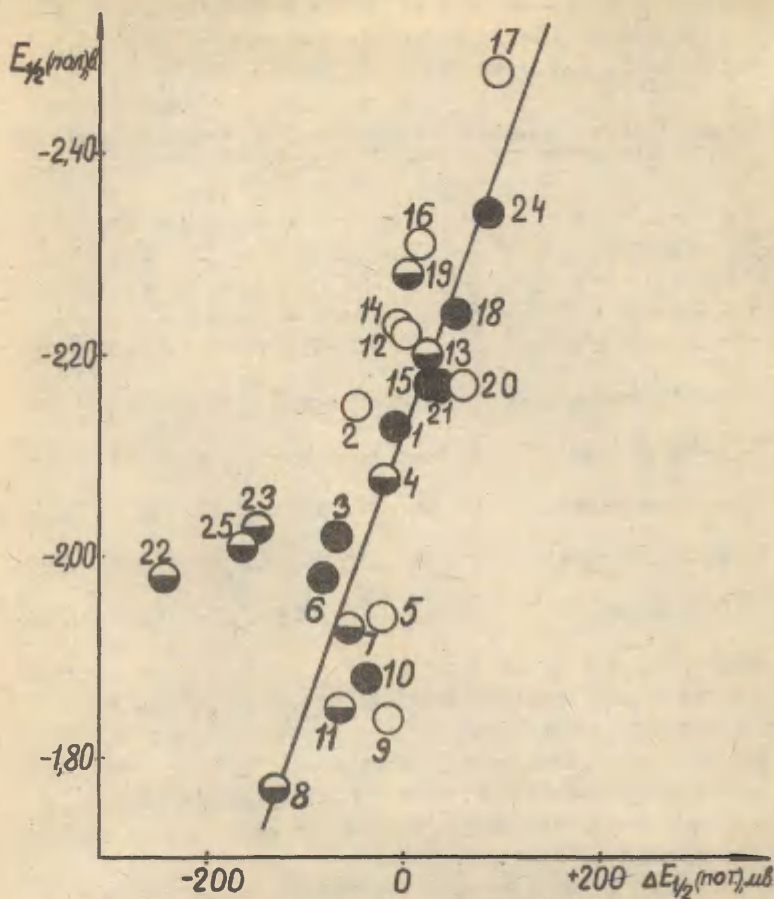


Рис.4. Зависимость между  $E_{1/2}$  полярографического восстановления и потенциометрического титрования бензойных кислот в среде ДМСО. Обозначения те же, что на рис.1.

ческие потенциалы полуволи для этих кислот ложатся на прямую для о-замещенных бензойной кислоты. Условия полярографического исследования кислот отличаются от условий потенциометрического исследования. При полярографических измерениях в достаточно концентрированных (0,05н) растворах фона  $(C_2H_5)_4NI$ , видимо, сказывается влияние взаимодействия  $J^-$  с OH-заместителями, что приводит к разрыву внутримолекулярной водородной связи.

Сопоставление потенциалов полунейтрализации и потенциалов полуволи восстановления бензойных кислот приведено на рис.4. Коэффициент корреляции этой зависимости составляет всего 0,865. Приблизительность корреляции может быть объяснена различием в условиях, при которых происходит измерение полярографических и потенциометрических величин  $E_{I/2}$ , в частности влиянием фонового электролита, примесей воды, а также непостоянством величин  $\alpha$  (коэффициентов переноса заряда) для различных кислот.

При сопоставлении полярографического и потенциометрического поведения бензойных кислот следует отметить большое дифференцирующее действие ДМСО на  $E_{I/2}$  (поляр), чем  $E_{I/2}$  (потенц.). Например, различие в  $E_{I/2}$  (потенц.) для о-этилбензойной и 2,4-дихлорбензойной кислот составляет 150 мв., а в  $E_{I/2}$  (поляр.) - 430 мв.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И.Н.Быкова, С.И.Петров, Усп.хим., 39, 1631(1970);
2. И.Н.Быкова, С.И.Петров, Е.Д.Ардашникова, Е.С.Рубцова, ИОХ, 40, 2301 (1970).
3. И.Н.Быкова, С.И.Петров, Реакц.спос.орган.соед., 7, вып.2, 403 (1970).
4. I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, J.Amer.Chem.Soc., 93, 3843 (1971).
5. Г.И.Гальперн, Я.А.Гурвич, Н.Р.Кричкова, ИАХ, 25, 1819 (1970).



6. T.Jasinski, K.Stefanik, Chem.analit. (Polska), 10, 211 (1968).
7. R.Morales, Anal. Chim. Acta, 48, X 309 (1969).
8. K.Kalfus, M.Vecera, Coll. Czech. Chem. Commun., 87, 3607 (1972).
9. Н.А.Баранов, Н.И.Власов, Л.П.Потехина, КАХ, 27, 2888 (1972).
10. G.Kortum, W.Vogel, K.Andrussov, Dissotiation constants of organic acids in aqueous solution, Butterworths, London, 1961.
11. Д.А.Иданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, над.Ростовского университета, 1966, стр.85.

ППЛ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ СО СТРОЕНИЕМ  
В РЯДУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. Анализ констант  $\sigma^{\Phi}$ . Индукционная  
и стерическая составляющие

Б.И.Истомин, В.А.Баранский, А.Д.Лобанов,  
Е.Ф.Гречкин

Химический факультет, Иркутский государст-  
венный университет им. А.А. Жданова,  
Иркутск, 664003

Поступило 20 апреля 1975 г.

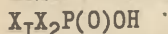
Константы  $\sigma^{\Phi}$  алкильных и электроотрицательных заместителей, не имеющих  $\alpha, \beta$ -кратных связей или неподеленных пар электронов на  $\alpha$ -атоме, являются брутто-величинами и состоят из индукционного и стерического вкладов. Индукционная и стерическая составляющие адекватно описываются принятыми в корреляционном анализе моделями соответствующих типов взаимодействий с использованием констант  $\sigma^*$  и  $E_s$ , т.е. атом фосфора не требует введения специальных шкал постоянных для выше указанных заместителей.

Целью настоящей серии работ является попытка последовательного применения аксиоматики и методологии корреляционного анализа, и в первую очередь – последовательное применение ППЛ<sup>I-3</sup>, для анализа взаимосвязи между химическим строением и различными свойствами фосфорорганических соединений. Идеи корреляционного анализа используются в фосфорорганической химии давно и широко (например, см. 4-17). Однако разными авторами применяются различные уравнения и различные наборы констант заместителей.

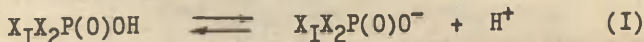
Наибольшее число фосфорорганических реакционных серий

охвачено<sup>12</sup> корреляциями в рамках уравнения Гамметта-Каба-  
ника с использованием шкалы констант  $\sigma^{\Phi}$ , специально введе-  
ной<sup>3</sup> для учета влияния заместителей при атоме фосфора, ког-  
да последний не входит в состав реакционного центра. Очеви-  
дно, что эти постоянные, как и константы  $\sigma$ ,  $\sigma^-$  или  $\sigma^+$  (на-  
пример, см.<sup>3,10,11,18-20</sup>), являются брутто-величинами, т.к.  
содержат вклады различных типов взаимодействий, имеющих мес-  
то между атомом фосфора и заместителями. Попытки анализа при-  
роды констант  $\sigma^{\Phi}$  были предприняты Пальмом<sup>20</sup> и Чартоном<sup>11</sup>. В  
1969 г. константы  $\sigma^{\Phi}$  разделены<sup>21</sup> на индукционную  $\sigma^{\Phi}_I$  и ре-  
зонансную  $\sigma^{\Phi}_R$  составляющие. Этот прием позволил описать  
двухпараметровыми корреляциями некоторые из серий (см.<sup>12</sup>),  
содержащих Р-атом в составе реакционного центра. Однако ана-  
лиз величин  $\sigma^{\Phi}_I$  и  $\sigma^{\Phi}_R$  ряда заместителей (в первую очередь,  
 $\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{CHX}_2$  и  $\text{CX}_3$ , где X - галоген) свидетельствует о неадек-  
ватности использованной в работе<sup>21</sup> процедуры разделения. По-  
этому ниже осуществлено применение принципов<sup>22</sup> независимости  
и аддитивности, а также ППЛ<sup>1-3</sup> к процессу диссоциации кислот  
типа  $\text{X}_1\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-(\text{X}_1 \text{ и } \text{X}_2 - \text{в общем случае неодинаковые ал-}$   
 $\text{кильные или электроотрицательные заместители})$ , являющемуся  
стандартной серией при введении констант  $\sigma^{\Phi}$ , а также к ве-  
личинам  $\sigma^{\Phi}$  с целью анализа природы последних и более адек-  
ватного разделения.

# I. Применение принципов аддитивности и независимости различных типов взаи- модействий и ППЛ к $\text{pK}_a$ кислот



С точки зрения принципов<sup>22</sup> аддитивности и независимости  
различных типов взаимодействий между структурными единицами  
органических молекул, изменение  $\Delta\Delta F^\circ$  свободной энергии  
 $\Delta F^\circ$  процесса диссоциации



при замене стандартных заместителей  $\text{X}_0$  на  $\text{X}_1$  и  $\text{X}_2$  можно пред-  
ставить суммой

$$\Delta\Delta F^\circ = \Delta F^\circ(1;2) - \Delta F^\circ(0;0) = \Delta F^\circ_f - \Delta F^\circ_{in}$$

$$= \Delta\Delta F_{ind}^0 + \Delta\Delta F_{st}^0 + \Delta\Delta F_R^0 \quad (2)$$

где  $\Delta F^0(1;2)$  и  $\Delta F^0(0;0)$  - свободная энергия диссоциации соединений  $X_1X_2P(O)OH$  и  $X_0X_0P(O)OH$ ,  $\Delta F_{st}^0$  и  $\Delta F_{ind}^0$  - изменения свободных энергий конечного и начального состояний системы при замене  $X_0$  на  $X_1$  и  $X_2$ ;  $\Delta\Delta F_{ind}^0 = \Delta F_{ind}^0(1;2) - \Delta F_{ind}^0(0;0)$ ;  $\Delta\Delta F_{st}^0 = \Delta F_{st}^0(1;2) - \Delta F_{st}^0(0;0)$  и  $\Delta\Delta F_R^0 = \Delta F_R^0(1;2) - \Delta F_R^0(0;0)$  - относительные вклады в  $\Delta\Delta F^0$  индукционного, стерического и резонансного взаимодействий как между заместителями и реакционным центром в его конечном ( $>P(O)O^-$ ) и начальном ( $>P(O)OH$ ) состояниях, так и между заместителями  $X_1$  и  $X_2$ . Выберем в качестве  $X_0$  заместитель  $CH_3$ , являющийся началом отсчета шкал  $\sigma^*$  и  $E_s(E_s^0)$ .

В рамках ППЛ<sup>I-3</sup> и представления об однородности индукционного типа взаимодействия вклад  $\Delta\Delta F_{ind}^0$  можно представить в виде:

$$\Delta\Delta F_{ind}^0 = \Delta F_{ind}^0(1;2) = -\alpha^* \Delta \sigma^* \sum_i \sigma_i^* - \alpha^* \Delta z^* \sigma_1^* \sigma_2^* \quad (3)$$

где  $\alpha^*$  - универсальная постоянная<sup>3,23,24</sup> индукционного взаимодействия;  $\Delta \sigma^* = \sigma^*/CH_3P(O)OH/-\sigma^*/CH_3P(O)O^-/$ ;  $\Delta z^* = z^*/>P(O)OH/-z^*/>P(O)O^-/$ ;  $\sigma^*/CH_3P(O)OH/$  и  $\sigma^*/CH_3P(O)O^-/$  - константы для реакционного центра в начальном и конечном состояниях;  $z^*/>P(O)OH/$  и  $z^*/>P(O)O^-/$  - меры проводимости индукционного взаимодействия между  $X_1$  и  $X_2$  через атом Р в кислоте и ее анионе соответственно;  $\sigma_1^*$  и  $\sigma_2^*$  - константы для  $X_1$  и  $X_2$ ;  $i = 1, 2$ .

Первый член уравнения (3) - вклад в  $\Delta\Delta F^0$  индукционного взаимодействия  $X_1$  и  $X_2$  с реакционным центром. Второй член - вклад индукционного взаимодействия между  $X_1$  и  $X_2$  через мостик Р.

Предполагая для  $X_1X_2P(O)OH$  и соответствующего аниона структуру тетраэдра (см. 25-27), из симметрии последнего очевидно, что вклад  $\Delta\Delta F_{st}^0$  должен описываться следующим образом



$$\Delta \Delta F_{st}^0 = \Delta F_{st(1;2)}^0 = \Delta F_{st,f}^0 - \Delta F_{st,in}^0 = -\Delta a \sum_i E_{s,i} \quad (4)$$

где  $\Delta F_{st,f}^0$  и  $\Delta F_{st,in}^0$  — относительные вклады стерических взаимодействий в конечном и начальном состояниях системы;  $\Delta a = a_{in} - a_f$ ;  $a_{in}$  и  $a_f$  — чувствительности к стерическим взаимодействиям  $X_I$  и  $X_2$  с реакционным центром в начальном и конечном состояниях;  $E_s$  — стерические постоянные заместителей;  $i = I, 2$ .

Уравнение (4) учитывает только возможные стерические взаимодействия  $X_I$  и  $X_2$  с реакционным центром, т.е. предполагает близость (или равенство) по величине вкладов стерических взаимодействий между  $X_I$  и  $X_2$  в кислоте и ее анионе. Если последнее не верно, уравнение (4) должно содержать вклад  $\Delta S = S_f - S_{in}$ , где  $S_f$  и  $S_{in}$  — относительные вклады стерических взаимодействий между  $X_I$  и  $X_2$  в анионе и кислоте. Описываемое константами  $E_s(E_s^0)$  взаимодействие неоднородно<sup>2,3,28</sup>. В первом приближении, однако, можно принять  $\Delta S = \Delta b E_{s1} E_{s2}$ , где  $\Delta b$  — фактор чувствительности.

Подстановка уравнений (3) и (4) в уравнение (2) и переход к величинам  $pK_a$  приводят к

$$pK_a(X_I X_2 P(O)OH) = pK_a((CH_3)_2 P(O)OH) - \rho^* \sum_i \sigma_i^* - \gamma \sigma_I^* \sigma_2^* - \delta \sum_i E_{s,i} - R \quad (5)$$

где  $\rho^* = \alpha^* \Delta \sigma^* / 2.303 RT$ ;  $\gamma = \alpha^* \Delta \gamma^* / 2.303 RT$ ;  $\delta = \Delta a / 2.303 RT$  и  $R = -\Delta \Delta F_R^0 / 2.303 RT$ .

Следовательно, при справедливости всех выше использованных постулатов величины  $pK_a$  кислот  $X_I X_2 P(O)OH$  должны описываться уравнением (5).

2. Константы  $\sigma^\Phi$  для заместителей, не содержащих  $\alpha, \beta$ -кратных связей и неподеленных пар электронов на  $\alpha$ -атоме

При введении<sup>5,12</sup> констант  $\sigma^\Phi$  за стандартную принята серия диссоциации ( $H_2O$ ,  $25^\circ C$ ) кислот  $X_I X_2 P(O)OH$ , а за стандартный заместитель взят водород

$$pK_a(X_I X_2 P(O)OH) = pK_a(H_2 P(O)OH) - \sum_i \sigma_i^\Phi \quad (6)$$

т.к.  $\rho^{\Phi} = 1.00$  по определению<sup>5,12</sup>.

Из уравнений (5) и (6) очевидно, что константы  $\sigma^{\Phi}$  для заместителей, неспособных\* к сопряжению с реакционным центром, должны описываться уравнением

$$\sigma_X^{\Phi} = \sigma_{CH_3}^{\Phi} + \rho^* \sigma_X^* + 0.5 \rho^* \sigma_X^{*2} + \delta E_{S,X} \quad (7)$$

В табл. I сведены результаты обработки по уравнению

$$\sigma_X^{\Phi} = a_0 + a_1 \sigma_X^* + a_2 \sigma_X^{*2} + a_3 E_S \quad (8)$$

величин<sup>12</sup>  $\sigma^{\Phi}$  для 25 заместителей (см. табл. 2), не имеющих  $\alpha, \beta$ -кратных связей или неподеленных пар электронов при  $\alpha$ -атоме. Расчеты выполнены на ЭЦВМ "БЭСМ-4" по программе регрессионного анализа "Регран-1". Для статистических оценок здесь и ниже использован 95%-ный уровень доверительной вероятности. Значения  $\sigma^{\Phi}$  рассматривались как случайные результаты единичных измерений. Постоянные  $\sigma^*$  и  $E_S(E_S^0)$  заимствованы из<sup>23,29,30</sup>. Для заместителей  $(CH_2)_nX$  при  $n = 2, 3$  значения  $\sigma^*$  вычислены при  $Z_{CH_2}^* = 0.35$  (см. <sup>23</sup>).

Константы  $\sigma^{\Phi}$  14 электроотрицательных заместителей (см. табл. 2) удовлетворительно описываются (табл. I, корр. №1) уравнением (8). При этом  $a_0$  совпадает, как того требует уравнение (7), с величиной  $\sigma^{\Phi}$  для  $CH_3$ . Включение алкильных заместителей и H приводит к корреляции (№2, табл. I), коэффициенты которой значимо не отличаются от найденных для электроотрицательных заместителей. Исключение\*\* параметров  $\sigma^{*2}$  или  $E_S$  приводит (см. корр. №3, 4) к ухудшению качества корреляции.

\*А также для тех заместителей, вклады сопряжения которых с реакционным центром в его конечном и начальном состояниях очень близки, т.е. для которых в уравнении (5)  $\Delta \Delta F_R^0 = \Delta F_{R,f}^0 - \Delta F_{R,in}^0 \approx 0$ .

\*\*Включение в уравнение (8) вклада  $\Delta b E_{s1} E_{s2}$  не улучшает качества корреляции. Следовательно, стерическое взаимодействие между  $X_1$  и  $X_2$  в начальном и конечном состояниях процесса диссоциации практически одинаково.

Таблица I

Результаты статистического анализа величин  $\sigma^{\Phi}$   
в рамках уравнения (8)

№	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	n	R	$s_o$
1	$-0.908 \pm$ $\pm 0.080$	$1.087 \pm$ $\pm 0.130$	$-0.177 \pm$ $\pm 0.044$	$0.167 \pm$ $\pm 0.075$	$14^a$	0.982	0.11
2	$-0.938 \pm$ $\pm 0.036$	$1.151 \pm$ $\pm 0.076$	$-0.199 \pm$ $\pm 0.030$	$0.149 \pm$ $\pm 0.034$	$25^b$	0.987	0.11
3	$-1.052 \pm$ $\pm 0.035$	$1.308 \pm$ $\pm 0.091$	$-0.270 \pm$ $\pm 0.034$	—	$25^b$	0.975	0.15
4	$-0.812 \pm$ $\pm 0.055$	$0.668 \pm$ $\pm 0.043$	—	$0.271 \pm$ $\pm 0.049$	$25^r$	0.985	0.19
5	$-0.943 \pm$ $\pm 0.040$	$1.160 \pm$ $\pm 0.060$	$-0.191 \pm$ $\pm 0.025$	$0.126 \pm$ $\pm 0.034$	$24^d$	0.992	0.09

<sup>a</sup>Только для электроотрицательных заместителей из числа перечисленных в табл.2. <sup>b</sup>С учетом всех 25 заместителей. Отклонения  $\Delta = \sigma_{exp}^{\Phi} - \sigma_{calc}^{\Phi}$  см. в табл.2. Коэффициенты парных корреляций между величинами  $\sigma^{\Phi}$  с  $\sigma^*$ ,  $\sigma^{*2}$  и  $E_s$  0.897, 0.694 и 0.186 соответственно. <sup>r</sup>Без учета стерической составляющей. <sup>г</sup>Без учета вклада  $\sigma^{*2}$ . <sup>д</sup>При использовании вместо постоянных  $E_s$  стерических констант  $E_s^o$ . Без учета значимо отклоняющейся точки для Н.

Из табл.2 очевидно, что наибольшие, но незначимые отклонения от корреляции №2 имеют место для Н и  $C_2H_5(CH_3)_2C$ . Отклонение последней точки связано, по-видимому, с использованием ненадежной оценки константы  $E_s$  (см. <sup>29</sup>). Наилучшей в табл.1 является корреляция №5, найденная с использованием стерических постоянных  $E_s^o$ . Однако от этой поверхности значимо отклоняется точка для Н, хотя какие-либо априорные основания для ее исключения отсутствуют. Поэтому в данной работе предпочтение отдано корреляции №2, несмотря на ее худшие показатели.

Таблица 2

Отклонения  $\Delta = \sigma_{\text{exp}}^{\Phi} - \sigma_{\text{calc}}^{\Phi}$  оригинальных значений  $\sigma^{\Phi}$  от найденных по уравнению №2 из табл. I для 25 заместителей, не имеющих  $\alpha, \beta$ -кратных связей и неподеленных пар электронов на  $\alpha$ -атоме

№	заместитель	$\Delta$	№	заместитель	$\Delta$
1	H	+0.238	14	CH <sub>2</sub> I	+0.049
2	CH <sub>3</sub>	-0.022	15	CHCl <sub>2</sub>	-0.046
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0.034	16	CCl <sub>3</sub>	-0.114
4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-0.053	17	CF <sub>3</sub>	+0.147
5	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-0.066	18	CH <sub>2</sub> OH	-0.127
6	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-0.071	19	CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.047
7	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-0.077	20	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+0.067
8	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-0.003	21	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.157
9	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-0.020	22	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br	-0.051
10	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.053	23	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+0.112
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C	+0.230	24	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	-0.002
12	CH <sub>2</sub> Cl	-0.065	25	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	+0.143
13	CH <sub>2</sub> Br	+0.023			

Реальная точность измерения  $pK_a$  фосфорорганических кислот методом потенциометрического титрования, согласно оценкам<sup>31,32</sup>, составляет  $\pm 0.04 - \pm 0.05$  ед.  $pK_a$ . Поэтому, в силу закона накопления ошибок<sup>33</sup>, расчетная неопределенность величин  $\sigma^{\Phi}$ , вычисленных из  $pK_a$ , не меньше  $\pm 0.07$  ед. шкалы  $\sigma^{\Phi}$ .

Следовательно, корреляции №1, 2 табл. I близки к адекватности, а константы  $\sigma^{\Phi}$  25 рассмотренных (см. табл. 2) заместителей состоят преимущественно из вкладов индукционного и резонансного взаимодействий. Кроме того, алкильные и электроотрицательные заместители составляют единую совокупность.

При разделении<sup>21</sup> постоянных  $\sigma^{\Phi}$  на индукционную  $\sigma_I^{\Phi}$  и резонансную  $\sigma_R^{\Phi}$  составляющие 14 удовлетворяющим корреляции №2 табл. I электроотрицательным заместителям приписаны (см. 21, 12) отличные от нуля величины\*  $\sigma_R^{\Phi}$ . Эти величины

\* Например, для CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub> и CF<sub>3</sub> величины  $\sigma_R^{\Phi}$  равны<sup>12</sup> -2.63, -3.9 и -3.3 соответственно.



определены<sup>21</sup> как  $\sigma_R^{\Phi} = \sigma^{\Phi} - \sigma_I^{\Phi}$ , где  $\sigma_I^{\Phi} = -0.96 + 1.99\sigma^{\#}$

Учитывая корреляцию №2 табл. I, следует ожидать хорошей корреляции резонансной составляющей  $\sigma_R^{\Phi}$  для перечисленных в табл. 2 заместителей с соответствующими постоянными  $\sigma^{\#}$ ,  $\sigma^{\#2}$  и  $E_s$ . Такая корреляция действительно существует:

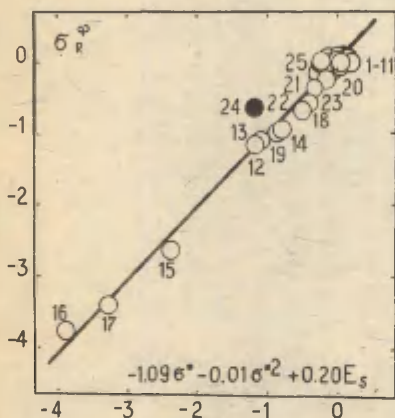


Рис. I.

Линейная взаимосвязь между резонансными составляющими  $\sigma_R^{\Phi}$  и величинами  $(-1.09\sigma^{\#} - 0.01\sigma^{\#2} + 0.20E_s)$  для заместителей, перечисленных в табл. 2

$$\sigma_R^{\Phi} = (+0.050 \pm 0.042) + (-1.087 \pm 0.067)\sigma^{\#} + (-0.012 \pm 0.022)\sigma^{\#2} + (0.204 \pm 0.038)E_s \quad (9)$$

$n = 24^{\#} \quad R = 0.9924 \quad S_0 = 0.14$

Рис. I иллюстрирует корреляцию (9). Следовательно, константа  $\sigma_R^{\Phi}$  для перечисленных в табл. 2 14 электроотрицательных заместителей состоит в действительности в основном из индукционного и стерического вкладов, т.е. имеет малое отношение к резонансному типу взаимодействия.

Вычитание из корреляции №2 табл. I соотношения  $\sigma_I^{\Phi} = -0.96 +$

<sup>\*</sup>Без учета значимо отклоняющейся (по неизвестным причинам) точки для  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

+ I.99  $\mathcal{G}^*$  приводит к уравнению

$$\mathcal{G}_R^{\Phi} = (0.022 \pm 0.036) + (-0.84 \pm 0.076) \mathcal{G}^* + \\ + (-0.199 \pm 0.030) \mathcal{G}^{*2} + (0.149 \pm 0.034) E_B \quad (10)$$

все параметры которого, кроме свободного члена, значимо отличаются от соответствующих параметров корреляции (9).

Такое различие есть результат смещенности<sup>34</sup> находимых методом наименьших квадратов оценок параметров относительно их истинных значений. Смещенность возникает по причине неортогональности<sup>\*</sup> величин  $\mathcal{G}^*$  и  $\mathcal{G}^{*2}$  для рассматриваемого набора заместителей. Поэтому к оценкам всех параметров, кроме свободных членов, и, по-видимому,  $a_3$  (см. ниже) корреляций, приведенных в табл. I, как и корреляции (9), следует относиться с осторожностью. Вместе с тем ухудшение качества корреляции (увеличение  $S_0$  и уменьшение R) при исключении тех или иных переменных в случае уравнения (8) (см. табл. I) свидетельствует о реальности соответствующих вкладов. Следует заметить, что для рассматриваемого набора заместителей между величинами  $\mathcal{G}_I^{\Phi}$  и  $\mathcal{G}_R^{\Phi}$  также существует значительная закоррелированность. Поэтому параметры соответствующих двухпараметровых корреляций также должны быть, как правило, смещенными.

### 3. Проблема гиперконъюгации

Различие интенсивностей гиперконъюгационного взаимодействия  $\alpha$ -C-H-связей в заместителях  $X_1$  и  $X_2$  с реакционным центром в конечном и начальном состояниях должно привести к появлению в уравнении (8) значимого вклада гиперконъюгации. В таком случае отличие ошибки  $S_0$  корреляции №2 табл. I от расчетной ошибки ( $\pm 0.07$  ед. рк<sub>а</sub>) констант  $\mathcal{G}_I^{\Phi}$  можно было бы объяснить пренебрежением гиперконъюгационной составляющей. Используя для гиперконъюгационного взаимодействия модель  $\alpha$ -водородной связи<sup>36-38</sup>, найдена корреляция

$$\mathcal{G}^{\Phi} = (-1.041 \pm 0.050) + (1.207 \pm 0.070) \mathcal{G}^* + \\ + (-0.232 \pm 0.029) \mathcal{G}^{*2} + (+0.158 \pm 0.030) E_B + \\ + (-0.079 \pm 0.029) \Delta n \quad (11)$$

$n = 25 \quad R = 0.9904 \quad S_0 = 0.09$

\*Значительная закоррелированность ( $R = 0.872$ ) имеется между  $\mathcal{G}^*$  и  $\mathcal{G}^{*2}$

где  $\Delta n = n - 3$  и  $n$  — число  $\alpha$ -Н-атомов заместителей.

От гиперповерхности, отвечающей корреляции №2 табл. I, максимально отклоняются (см. табл. 2) точки для Н и  $C(CH_3)_2C_2H_5$ . Исключение этих точек приводит к корреляции

$$\begin{aligned} \sigma^{\Phi} = & (-0.963 \pm 0.033) + (1.173 \pm 0.059) \sigma^{\#} + \\ & + (-0.203 \pm 0.023) \sigma^{\#2} + (0.153 \pm 0.038) E_s \quad (I2) \\ & + \quad n = 23 \quad R = 0.9920 \quad S_0 = 0.08 \end{aligned}$$

адекватной корреляции (II) и описывающей константы  $\sigma^{\Phi}$  практически с той точностью, с какой они вычисляются из  $pK_a$ .

Таким образом, включение в уравнение (8) гиперконъюгационного члена, уменьшающее отклонение лишь двух точек, статистически неоправдано. Следовательно, вклад гиперконъюгации, если он вообще имеет место, за счет  $\alpha$ -Н-связей одинаков для начального и конечного состояний процесса диссоциации, т.е. не оказывает реального влияния на  $pK_a$  кислот типа  $X_1X_2P(O)OH$ . Действительно, исключение заместителей Н и  $C(CH_3)_2C_2H_5$  приводит к незначимости вклада гиперконъюгации:

$$\begin{aligned} \sigma^{\Phi} = & (-0.975 \pm 0.051) + (1.180 \pm 0.064) \sigma^{\#} + \\ & + (-0.207 \pm 0.028) \sigma^{\#2} + (0.158 \pm 0.043) E_s + \\ & + (-0.013 \pm 0.041) \Delta n \quad (IIa) \\ & n = 23 \quad R = 0.992 \quad S_0 = 0.09 \end{aligned}$$

Следовательно, максимальное отклонение точек для Н и  $C(CH_3)_2C_2H_5$  от корреляции №2 табл. I не связано с пренебрежением эффектом гиперконъюгации и вопрос о природе отклонения точки для Н остается открытым.

#### 4. Проблема неортогональности переменных $\sigma^{\#}$ и $\sigma^{\#2}$ уравнения (8)

Значительная неортогональность (см. выше) переменных  $\sigma^{\#}$  и  $\sigma^{\#2}$  уравнения (8) может быть причиной смещенности<sup>34</sup> найденных оценок параметров  $a_1$  и  $a_2$  корреляций №1, 2 табл. I относительно истинных значений соответствующих величин. Для проверки возможности такой смещенности проведен модельный расчет. По уравнению

$$Y = -2.00 + 1.70 \sigma^{\#} - 0.10 \sigma^{\#2} + 0.50 E_s \quad (I3)$$

с точностью до  $\pm 0.01$  вычислены 25 значений  $Y^*$ , используя константы  $G^*$  и  $E_g$  для перечисленных в табл.2 заместителей. затем эти значения  $Y$  обработаны методом наименьших квадратов по уравнению (8) с целью определения параметров  $a_0 + a_3$ . Результаты обработки сведены в табл.3.

Таблица 3

Результаты обработки по уравнению (8) величин  $Y$ , вычисленных по уравнению (13) для заместителей, перечисленных в табл.2

№	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	R	$S_0$
1 <sup>a</sup>	-1.859 $\pm$ $\pm 0.034$	1.448 $\pm$ $\pm 0.049$	-0.009 $\pm$ $\pm 0.012$	0.575 $\pm$ $\pm 0.047$	0.998	0.08
2 <sup>b</sup>	-1.941 $\pm$ $\pm 0.022$	1.501 $\pm$ $\pm 0.036$	-0.016 $\pm$ $\pm 0.012$	0.556 $\pm$ $\pm 0.020$	0.999	0.08

<sup>a</sup>Для 14 электроотрицательных заместителей из табл.2.

<sup>b</sup>Для 25 алкильных и электроотрицательных заместителей (см. табл.2)

Очевидно, что найденные величины  $a_0 + a_3$  корреляций №1 и №2 табл.3 значимо не различаются. Кроме того, оценка параметра  $a_3$  корреляции №2 табл.3 не отличается значимо от 0.50. Однако оценки параметров  $a_0$ ,  $a_1$  и  $a_2$  значимо отличаются от их истинных (ожидаемых) значений. Следовательно, закоррелированность  $G^*$  и  $G^{*2}$  приводит к "перекачиванию" абсолютных величин параметров  $a_0$  и  $a_1$  в параметр  $a_2$ ; оценка  $a_1$  получается заниженной, а оценки  $a_0$  и  $a_1$  - завышенными.

Следует поэтому ожидать, что оценки параметров  $a_1$  и  $a_2$  корреляций №1,2 табл.1 также являются смещенными относительно своих истинных значений; первая несколько заниженной, а вторая - несколько завышенной. Оценка параметра  $a_0$  корреляции №2 табл.1 хорошо согласуется с истинным значением из-за относительно большой неопределенности, тогда как оценку  $a_3$  этой корреляции <sup>\*</sup>Абсолютные величины параметров уравнения (13) выбраны случайным образом, но знаки взяты в согласии с корреляциями №1,2 табл.1.



реляции следует считать несмещенной.

Неортогональность шкал постоянных, описывающих способность заместителей (или растворителей) к различным типам взаимодействий является общим слабым местом многомерного корреляционного анализа, на которое различные исследователи обычно не обращают должного внимания. Неортогональность приводит к тому, что получаемые методом наименьших квадратов абсолютные величины оценок параметров соответствующих корреляций (регрессий) теряют физическое содержание, и в общем случае не могут количественно сопоставляться как в рамках одной корреляции, так и с соответствующими параметрами аналогичных корреляций для других процессов.

Из подобной ситуации, в принципе, возможны 2 малопривлекательных для корреляционного анализа выхода: 1) отказ от удобного метода наименьших квадратов, 2) предварительная факторизация<sup>35</sup> переменных. Последняя процедура, широко используемая в планировании эксперимента, ведет к потере переменными конкретного содержания (физического или квазифизического), а кроме того не является универсальной, т.е. не дает возможности построения инвариантных шкал постоянных заместителей (или растворителей). Следовательно, в настоящее время единственно приемлемым выходом, на наш взгляд, является предварительный вывод различных уравнений, исходя из каких-то априорных соображений (представлений, концепций, постулатов) и последующий логический анализ параметров соответствующих этим уравнениям корреляций в рамках того содержания, которое закладывается в эти параметры априори. Логический анализ параметров корреляций величин  $\sigma^{\Phi}$  по уравнению (8) будет дан в одной из последующих работ этой серии.

## Л и т е р а т у р а

- I. Пальм В.А., Корреляционные уравнения в органической химии т. I, стр. 3-66, ТТУ, Тарту, 1962
2. Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соедин., I, 7 (1964)
3. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967
4. Jaffe H.H., Freedman L.D., Doak G.O., J. Am. Chem. Soc., 75, 2209 (1953)
5. Кабачник М.И., ДАН СССР, IIO, 393 (1956)
6. Henderson W.A., Buckler S.A., J. Am. Chem. Soc., 82, 5794 (1960)
7. Henderson W.A., Streuli C.A., J. Am. Chem. Soc., 82, 5791 (1960)
8. Неймышева А.А., Пальм В.А., Семин Г.К., Лошадкин Н.А., Кнуныяц И.Л., ЖОХ, 37, 2255 (1967)
9. Пальм В.А., Неймышева А.А., Кнуныяц И.Л., Реакц. способн. орг. соедин., 4, 38 (1967)
10. Rakshys J.W., Taft R.W., Sheppard W.A., J. Am. Chem. Soc., 90, 5236 (1968)
11. Charton M., J. Org. Chem., 34, 1877 (1969)
12. Матрюкова Т.А., Кабачник М.И., Усп. химии, 38, 1751 (1969); см. также приведенную здесь библиографию
13. Неймышева А.А., Пальм В.А., Семин Г.К., Лошадкин Н.А., Кнуныяц И.Л., Химия и применение фосфорорганических соединений, стр. 189-198, "Наука, М., 1972
14. Матрюкова Т.А., Спивак Л.Л., Григорьева А.А., Уржунцева Е.К., Кабачник М.И., ЖОХ, 41, 1938 (1971)
15. Спивак Л.Л., Григорьева А.А., Матрюкова Т.А., Кабачник М.И., ЖОХ, 44, 870 (1974)
16. Цветков Е.Н., Кабачник М.И., Усп. Хим., 40, 177 (1971)
17. Цветков Е.Н., Малеванная Р.А., ЖОХ, 44, 1225 (1974)
18. Жданов Ю.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, 1966
19. Ehrenson S., Brownlee R.T.S., Taft R.W., Prog. Phys. Org. Chem., 10, 1 (1973)
20. Пальм В.А., Усп. хим., 30, 1069 (1961)

21. Мاستрюкова Т.А., Химия и применение фосфорорганических соединений, "Наука", стр.76, М., 1972
22. Тафт Р.У., гл.13 в кн."Пространственные эффекты в органической химии", под ред.Б.Ньюмена, Ил., М., 1960
23. Коппель И.А., Карельсон М.М., Пальм В.А., Реакц. способн.орг.соед., 10, 497 (1973)
24. Истомина Б.И., Пальм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 10, 583 (1973)
25. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962
26. Corbridge D.E.C., Topics in Phosphorus Chemistry, Vol.6, pp 235-266, Interscience Publ., N.Y., 1969
27. Кирби А., Уоррен С., Органическая химия фосфора, "Мир", М., 1971
28. Баранский В.А., Истомина Б.И., Реакц.способн.орг.соед., II, 4(42) 963 (1975).
29. Справочник химика, т.3, "Химия", М.-Л., 1965
30. Тальвик И.В., Пальм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 8, 445 (1971)
31. Демченко П.О., Ярошенко Н.А., Укр.хим.журнал, 36, 359 (1972)
32. Гусева Н.Н., Склeнская Э.В., Карапетьянц М.Х., Радиохимия, 16, 273 (1974)
33. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А., Математическая обработка физико-химических данных, МГУ, М., 1970
34. Айвазян С.А., Статистическое исследование зависимостей, "Металлургия", М., 1968
35. Окуль Я., Факторный анализ, "Статистика", М., 1964
36. Kreevoy M.M., Taft R.W., J. Am. Chem. Soc. 77, 5590 (1955)
37. Taft R.W., Kreevoy M.M., J. Am. Chem. Soc., 79, 4011 (1957)
38. Kreevoy M.M., Eyring H., J. Am. Chem. Soc., 79, 5121 (1957)

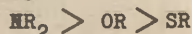
ППЛ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЯ  
В РЯДУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
2. Анализ констант  $\sigma^{\Phi}$ . Резонансная  
составляющая

В.А.Баранский, Б.И.Истомин

Химический факультет, Иркутский государствен-  
ный университет им.А.А.Жданова, Иркутск, 664003

Поступило 20 апреля 1975 г.

Выделены резонансные составляющие  $\Delta\sigma^{\Phi}$  из констант  $\sigma^{\Phi}$  для 45 заместителей, имеющих  $\alpha$ ,  $\beta$ -кратные связи или неподеленные пары электронов на  $\alpha$ -атоме. Величины  $\Delta\sigma^{\Phi}$  постоянны в пределах одного структурного типа заместителей (т.е. не зависит от R и X для заместителей типов OR, SR, NR<sub>2</sub> и m-, p-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Установлено, что способность заместителей при атоме фосфора к сопряжению с последним (точнее, с группировкой P(O)O<sup>-</sup> или P(O)OH) уменьшается в ряду



что согласуется с общепринятыми представлениями о способности заместителей различных структурных типов к резонансному взаимодействию.

В работе<sup>I</sup> установлено, что константы  $\sigma^{\Phi}$  заместителей, не имеющих  $\alpha$ ,  $\beta$ -кратных связей или неподеленных пар электронов при  $\alpha$ -атоме, практически адекватно описываются уравнением

$$\sigma^{\Phi} = (-0.938 \pm 0.036) + (1.151 \pm 0.076) \sigma^{\pi} + (0.199 \pm 0.030) \sigma^{\pi 2} + (0.149 \pm 0.034) v_s \quad (I)$$

$$n = 25 \quad R = 0.987 \quad s_0 = 0.11$$

Для заместителей, обладающих  $\alpha$ ,  $\beta$ -кратными связями или неподеленными парами электронов при  $\alpha$ -атоме, значения  $\sigma^{\Phi}_{calc.}$



рассчитанные по уравнению (I), оказываются, как правило, более положительными, чем соответствующие "экспериментальные" значения  $\sigma_{\text{exp}}^{\Phi}$ , вычисленные из  $pK_a$ . Такой характер различия может быть обусловлен только резонансным взаимодействием соответствующих заместителей с реакционным центром. Эти заместители по механизму сопряжения "перекачивают" свою электронную плотность на реакционный центр, понижая кислотность соединений стандартной реакционной серии. Следовательно, для таких заместителей разность  $\Delta\sigma^{\Phi} = \sigma_{\text{exp}}^{\Phi} - \sigma_{\text{calc}}^{\Phi}$  может быть принята за резонансную составляющую констант  $\sigma^{\Phi}$ . В табл. I величины  $\Delta\sigma^{\Phi}$  приведены для 45 различных заместителей.

Только для 7 из 45 заместителей величины  $\Delta\sigma^{\Phi}$  являются положительными. Для 6 из них, т.е. для *m*-, *p*-замещенных фенилов, найденные значения  $\sigma^{\Phi}$  малы и перекрываются расчетной неопределенностью в величинах  $\sigma_{\text{exp}}^{\Phi}$  ( $\pm 0.07$ ; см. I) и  $\sigma_{\text{calc}}^{\Phi}$  ( $\pm 0.11$ ). Кроме того, для этих заместителей использованы оценочные значения постоянных  $\sigma^*$  и  $E_s$  (см. примечания к табл. I).

Большое положительное значение  $\Delta\sigma^{\Phi}$  для CI можно формально объяснить тем, что CI является в данном случае акцептором. Однако более правдоподобным объяснением кажется ошибочность\* соответствующей константы  $\sigma^{\Phi}$ .

В табл. I особое внимание обращает тот факт, что величины  $\Delta\sigma^{\Phi}$  для заместителей одного структурного типа различаются между собой на величину, сравнимую с ошибкой расчета I констант  $\sigma_{\text{exp}}^{\Phi}$  и меньшую ошибки корреляции (I). Другими словами, способность к сопряжению, например, заместителей OR, SR и NR<sub>2</sub> в первом приближении не зависит от R. Более того, резонансная составляющая для заместителей C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X, где X — различные *m*-, *p*-заместители (-C, +C, или водород) не зависит от типа X. Поэтому в качестве оценок резонансных составляющих для таких заместителей можно принять величины  $\Delta\sigma^{\Phi}$ , усредненные внутри каждого из структурных типов (см.

\* Величина  $\sigma^{\Phi}$  для CI определена косвенно и может содержать значительную ошибку.

Т а б л и ц а I

В е л и ч и н ы  $\Delta \sigma^{\Phi} = \sigma_{\text{exp}}^{\Phi} - \sigma_{\text{calc}}^{\Phi}$  для различных заместителей, способных к сопряжению<sup>а</sup>

R	$\sigma_{\text{calc}}^{\Phi}$	$\Delta \sigma^{\Phi}$	R	$\sigma_{\text{calc}}^{\Phi}$	$\Delta \sigma^{\Phi}$
CH <sub>3</sub> O	0.45	-0.57	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.12	+0.01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	0.36	-0.57	m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.08	+0.02
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	0.32	-0.64	p-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.05	-0.09
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	0.21	-0.50	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.20	-0.05
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	0.31	-0.72	m-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.27	-0.18
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	0.30	-0.60	m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.43	-0.12
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	0.29	-0.68	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.06	-0.18
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	0.29	-0.67	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.55	-0.04
neo-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	0.30	-0.59	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.45	-0.15
OH	0.24	-0.63	m-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.10	-0.12
CH <sub>3</sub> S	0.31	-0.16	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.19	-0.10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S	0.25	-0.16	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.76	+0.08
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S	0.21	-0.27	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.50	-0.16
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S	0.19	-0.13	m-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.26	-0.08
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	-0.37	-0.85	p-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.60	-0.05
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	-0.81	-0.73	p-HOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.17	+0.03
CH=CH <sub>2</sub>	-0.33	-0.35	m-HOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.11	-0.07
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C	0.40	-0.12	m-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.39	-0.17
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	-0.56	-0.02	p-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.84	+0.06
F	0.84	-0.28	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.55	-0.07
Cl	0.76	+0.17	m-H <sub>3</sub> CNHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.55	-0.10
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	0.59	-0.65	p-CH <sub>3</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.91	+0.10
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.30	-0.18			

<sup>а</sup>Значения  $\sigma_{\text{calc}}^{\Phi}$  рассчитаны по уравнению (1). Значения  $\sigma_{\text{exp}}^{\Phi}$  взяты из обзора<sup>2</sup>. Константы  $\sigma^*$  для RO и RS взяты из работы<sup>2</sup>. Константы  $\sigma^*$  для заместителей m-, p - -XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> рассчитаны по уравнению  $\sigma^*(\text{XC}_6\text{H}_4) = 0.72\sigma(X) + 0.58$  (см.<sup>3</sup>). Константы  $E_s$  для RO и RS оценены по принципу изостерности<sup>4</sup>. Значения  $E_s(\text{F}) = 0.79$  и  $E_s(\text{Cl}) = 0.27$  оценены из корреляции  $E_s = f(\bar{r}_v)$ ; см. работу<sup>5</sup>. Принято  $E_s(\text{XC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5) = E_s(\text{CH}_3) = 0$ ,  $E_s(\text{CH}_2=\text{CH}) = E_s(\text{CH}_3) = 0$

$$E_s(O_6H_5CH=CH) = E_s(C_6H_5C\equiv C) = E_s(C_6H_5CH_2) = 0.$$

Т а б л и ц а 2

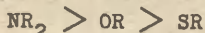
Величины  $\Delta \bar{\sigma}^{\Phi}$ , усредненные для отдельных структурных типов заместителей

тип заместителя	n <sup>a</sup>	$\Delta \bar{\sigma}^{\Phi}$
RO (R-H, алкил, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	11	-0.62±0.02
RS (R-алкил)	4	-0.18±0.03
R <sub>2</sub> N (R-алкил)	2	-0.79±0.06
m, p-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (X = H, алкил, электроотрицательный заместитель)	24	-0.07±0.01

<sup>a</sup> n - число заместителей данного типа (см. табл. I). <sup>б</sup> Величины  $\Delta \bar{\sigma}^{\Phi}$  приведены с ошибкой среднего арифметического.

Табл. 2). Нарушение отмеченной закономерности в случае двух заместителей типа XCH=CH обусловлено, по-видимому, грубой оценкой (см. примечание к табл. I) соответствующих стерических постоянных.

Таким образом, приведенные в табл. I и табл. 2 результаты свидетельствуют о том, что способность заместителей при атоме фосфора к сопряжению с последним убывает в ряду



что противоречит представлениям<sup>2,8</sup>, но согласуется с общепринятыми представлениями<sup>6</sup> о способности заместителей различных структурных типов к резонансному взаимодействию. Более того, имеется очевидная корреляция (см. рис. I) между величинами  $\Delta \bar{\sigma}^{\Phi}$  и постоянными<sup>7</sup>  $\bar{\sigma}_R^+$ , отражающими, в основном, способность соответствующих заместителей к сопряжению с электронодефицитным реакционным центром. Корреляцию следует считать вполне удовлетворительной, учитывая расчетную неопределенность величин  $\bar{\sigma}_{exp}^{\Phi}$  и ошибку корреляции (I).

В табл. 3 представлены результаты обработки величин<sup>2</sup>

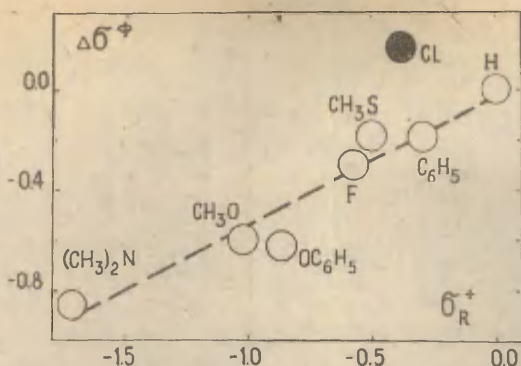


Рис. I. Корреляция между отклонениями  $\Delta\sigma^{\Phi} = \sigma^{\Phi}_{\text{exp}} - \sigma^{\Phi}_{\text{calc}}$  и резонансными постоянными  $\sigma_R^+$ . Для заместителя SCH<sub>3</sub> за  $\sigma_R^+$  нами взято среднее из соответствующих величин, рассчитанных из pK<sub>a</sub> серий Ar<sub>3</sub>COH и Ar(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>COH (см.<sup>7</sup>). Радиусы точек соответствуют только расчетной неопределенности констант  $\sigma^{\Phi}_{\text{exp}}$  ( $\pm 0.07$  ед. шкалы  $\sigma^{\Phi}$ ; см. I). Величины  $\Delta\sigma^{\Phi}$  взяты из табл. I

$\sigma^{\Phi}$  для 77 заместителей по уравнению

$$\sigma^{\Phi} = a_0 + a_1\sigma^{\Phi} + a_2\sigma^{\Phi 2} + a_3E_{\text{н}} + a_4\Delta\sigma^{\Phi} \quad (2)$$

с использованием для заместителей типа RO, RS, R<sub>2</sub>N и XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> соответствующих величин  $\Delta\sigma^{\Phi}$  из табл. 2. Для заместителей CH<sub>2</sub>=CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡C и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH в качестве  $\Delta\sigma^{\Phi}$  взято соответствующее среднее из приведенных в табл. I значений. Обработка осуществлена на ЭЦВМ "БЭСМ-4" по программе многомерного регрессионного анализа. Для статистических оценок использован 5%-ный уровень риска. Все значения  $\sigma^{\Phi}$  рассматривались как случайные результаты единичных измерений.

Оценки параметров уравнения (2) для всех незаряженных заместителей, приведенных в обзоре<sup>2</sup>, значимо не отличаются как от соответствующих параметров, найденных без учета за-



Т а б л и ц а    3

Результаты обработки величин  $\sigma^{\Phi}$  в рамках уравнения (2)

No	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	n	R	$S_0$
1	-0.962 $\pm 0.019$	1.122 $\pm 0.035$	-0.184 $\pm 0.013$	0.162 $\pm 0.015$	0.915 $\pm 0.050$	47 <sup>a</sup>	0.993	0.076
2	-0.956 $\pm 0.015$	1.129 $\pm 0.030$	-0.187 $\pm 0.011$	0.166 $\pm 0.014$	0.925 $\pm 0.044$	71 <sup>b</sup>	0.992	0.073

<sup>a</sup>Для 25 перечисленных в работе<sup>I</sup> заместителей плюс  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ , цикло- $\text{C}_5\text{H}_9$ , цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  и 16 заместителей (см. табл. I) из табл. I, кроме фенила и замещенных фенилов. Из-за значимых отклонений исключены точки для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{H}$ . <sup>б</sup>Для всей совокупности заместителей (см. работу<sup>I</sup> и табл. I). Из-за значимых отклонений значимо исключены точки для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_4$  и  $\text{H}$ .

мещенных фенилов и заместителя  $\text{C}_6\text{H}_5$ , так и от параметров уравнения (I). Параметр  $a_4$  значимо не отличается от единицы. Следовательно, предположение о постоянстве резонансной составляющей  $\Delta\sigma^{\Phi}$  константы  $\sigma^{\Phi}$  для заместителей одного структурного типа не противоречит действительности, и корреляция №2 Табл. 3 адекватно описывает постоянные  $\sigma^{\Phi}$  как для заместителей, неспособных к сопряжению<sup>\*</sup>, так и для заместителей, способных к сопряжению с реакционным центром. Однако точка для  $\text{H}$  значимо отклоняется (по непонятным для нас причинам) от этой корреляции.

Закоррелированность между переменными уравнения (2) близка к таковой для уравнения (I) (см. I). Поэтому приведенные в табл. 3 оценки параметров  $a_1$  и  $a_2$  могут оказаться несколько смещенными относительно истинных значений этих параметров.

<sup>\*</sup>Проблема гиперконъюгации обсуждена в работе<sup>I</sup>

Считая постоянство величин  $\Delta \sigma^\Phi$  в пределах одного типа заместителей твердо установленным фактом, их оценку также можно осуществить обработкой оригинальных величин  $\sigma^\Phi$  по уравнению

$$\sigma^\Phi = a_0 + a_1 \sigma^\Phi + a_2 \sigma^{\Phi 2} + a_3 E_s + \sum_j \Delta \sigma^\Phi(Y_j) n(Y_j) \quad (3)$$

где  $a_0$  —  $a_3$  имеют тот же смысл, что и выше;  $\Delta \sigma^\Phi(Y_j)$  — резонансный вклад в  $\sigma^\Phi$  для заместителя, относящегося к структурному типу  $Y_j$ ;  $n(Y_1) = 1$ , если заместитель принадлежит к структурному типу  $Y_1$  и  $n(Y_1) = 0$  для заместителей типов  $Y_{j \neq 1}$ .

Величины  $\sigma^\Phi$  24 неспособных к сопряжению заместителей (т.е. тех же, что в работе<sup>I</sup>, кроме H), II заместителей типа OR ( $Y_1$ ), 4 заместителей типа SR ( $Y_2$ ) и 24 заместителей типа  $m$ -p- $\text{XC}_6\text{H}_4$  ( $Y_3$ ) обработаны в координатах уравнения (3). Найдена адекватная корреляция

$$\begin{aligned} \sigma^\Phi = & (-0.930 \pm 0.019) + (1.133 \pm 0.040) \sigma^\Phi + \\ & + (-0.183 \pm 0.016) \sigma^{\Phi 2} + (0.198 \pm 0.017) E_s + \\ & + (-0.592 \pm 0.040) n(\text{RO}) + (-0.205 \pm 0.049) n(\text{RS}) + \\ & + ((-0.089 \pm 0.029) n(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})) \end{aligned} \quad (4)$$

$n = 63 \quad R = 0.989 \quad S_0 = 0.078$

Очевидно, что оценки параметров  $a_0$  —  $a_3$  равны соответствующим оценкам для корреляции (I) и уравнения (2), а оценки резонансных вкладов для заместителей типов RO, RS и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  значимо не отличаются от приведенных в табл.2.

### Л и т е р а т у р а

1. Истомин Б.И., Баранский В.А., Лобанов А.Д., Тречкин Е.Ф., Реакц. способн. орг. соед., 12, 69 (1975).
2. Мاستрюкова Т.А., Кабачник М.И., Усп.хим., 38, 175 (1969)
3. Yoichiro Nagai, Hideyiki Matsumoto, Taichi Nakano, Naamao Watanabe, Bull.Chem.Soc.Japan, 45, 2560 (1972)
4. Тальвик И.В., Пальм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 8, 445 (1971)

5. Истомин Б.И., Баранский В.А., Реакц.способ.орг.соед., 11, 4(42), 963 (1975).
6. Ингольд К., Теоретические основы органической химии, "Мир", М., 1973
7. Ehrenson S., Brownlee R.T.C., Taft R.W., Prog. Phys. Org.Chem., 10, 13 (1973)
8. Кабачник М.И., Химия и применение фосфорорганических соединений, стр.254, "Наука", М., 1974

ИЗЯРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ.

IV. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ  
И ОСНОВНОСТЬ АМИНОГРУППЫ  
В ДИФЕНИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ С ГЕТЕРОМОСТИКОМ

В.Ф. Андрианов, А.Я. Каминский, С.С. Гитис, А.В. Иванов,  
Т.М. Береговых, Н.И. Файнгольд

Институт мономеров, Тула

Поступило 22 мая 1975 г.

Изучено влияние заместителей на ИК-частоты и основность аминогруппы в 4'-X-замещенных 4-аминодифенилсульфидах, дифенилсульфонах и бензофенонах. По найденным с помощью корреляционного анализа реакционным константам  $\rho$  (табл. 2) проведено сравнение проводимости изученных систем между собой и с проводимостью в анилинах и 4-аминодифенилах (табл. 3). Показано, что передача влияния заместителей в реакционном состоянии ( $\rho_{\text{ка}}$ ) в 2-3 раза выше, чем в основном состоянии ( $\sqrt{N_{H_2}}$ ). В системе дифенилсульфида явление положительного мостикового эффекта наблюдается только в реакционном состоянии. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами квантовохимических расчетов по методу III.

Ранее нами была исследована передача электронного влияния заместителей в замещенных бензолах, дифенилах и дифенилоксидах с использованием в качестве реакционного центра карбоксильной <sup>1</sup>, карбометокси- <sup>2</sup> и аминогрупп <sup>3</sup>. Было показано, что в системах бензола и дифенила между заместителем и реакционным центром имеет место прямое полярное сопряжение, в то время как для производных дифенилоксида это взаимодействие осуществляется по индукционному механизму <sup>3</sup>.

В настоящей работе проведено исследование передачи электронного влияния заместителей из одного кольца на реак-



ционный центр – аминогруппу в другом кольце в ряду дифенилсульфида (I), дифенилсульфона (II) и бензофенона (III). Имеющиеся литературные сведения по электронной проводимости указанных систем <sup>4-14</sup>, наиболее полно представленные для дифенилсульфида <sup>4-7</sup>, достаточно противоречивы. Так по результатам работ Литвиненко с сотрудниками <sup>4,6</sup> сульфидный мостик увеличивает передачу электронного влияния, тогда как согласно Франковскому <sup>8,11</sup> и Заграднику <sup>9</sup>, наоборот, ослабляет.

Не смотря на имеющиеся в литературе данные <sup>5-7</sup> по  $pK_a$  и  $\nu_{NH_2}$ , нами вновь измерены основности и частоты для аминодифенилсульфидов с тем, чтобы используя более широкий круг соединений, провести детальный корреляционный анализ. Кроме того, это позволит провести более точное сравнение результатов, полученных нами в этой работе и ранее <sup>3</sup>. О степени передачи электронных эффектов судили по изменению основности аминогруппы и сдвигу её частоты в ИК-спектрах. Значения констант основности ( $pK_a$ ) и частот валентных симметричных ( $\nu_s NH_2$ ) и антисимметричных ( $\nu_{as} NH_2$ ) колебаний аминогруппы (табл. I) показывают, что они изменяются с ростом электроноакцепторных свойств заместителя (X). В случае серии 4-амино-4'-X-дифенилсульфида (I) коэффициент корреляции выше при использовании  $\sigma^-$ -констант Гаммета, чем  $\sigma^-$ -или  $\sigma^+$ -констант (табл. 2). Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае других изучаемых серий. Следовательно в изучаемых системах, также как и в дифенилоксиде <sup>3</sup> отсутствует прямое полярное сопряжение между заместителем и реакционным центром. Различие в поведении атомов серы и кислорода при передаче электронных эффектов (система с кислородным мостиком лучше коррелирует с  $\sigma^+$ -константами <sup>3</sup>) подтверждается данными электронных спектров, свидетельствующими о большей способности серы к сопряжению с бензольными кольцами вследствие участия  $d$ -орбиталей <sup>15</sup>.

Для количественного расчета трансмиссионных факторов <sup>16</sup> ( $K'$ ) в качестве стандартных были выбраны две серии: 4-X-замещенные анилины <sup>17-19</sup> ( $K'_1$ ) и 4-амино-4'-X-дифенилы <sup>3</sup> ( $K'_2$ ). Как видно из данных таблицы 3, проводимость всех

Таблица I

Значения  $pK_a^T$ ,  $\nu_s NH_2$  и  $\nu_{as} NH_2$  для 4- $NH_2$ -4'-X-дифенилсульфидов (I),  
4- $NH_2$ -4'-X-дифенилсульфонов (II) и 4- $NH_2$ -4'-X-бензофенонов (III)

№ пп.	X	I			II			III		
		$pK_a^T$	$\nu_s NH_2$	$\nu_{as} NH_2$	$pK_a^T$	$\nu_s NH_2$	$\nu_{as} NH_2$	$pK_a^T$	$\nu_s NH_2$	$\nu_{as} NH_2$
1	$NH_2$	4,23	3391,5	3479,5	1,87	3401,5	3497,0	2,75	3399,5	3494,0
2	$OCH_3$	-	-	-	-	-	-	2,52	3400,5	3495,5
3	$CH_3$	3,89	3394,5	3484,5	1,62	3402,5	3498,5	-	-	-
4	H	3,80	3395,5	3485,5	1,48	3403,0	3499,0	2,32	3401,0	3497,0
5	OH	3,60	3396,0	3486,5	1,44	3403,0	3499,5	2,30	3401,5	3497,5
6	$COOH$	-	-	-	-	-	-	2,08	3401,0	-
7	$COOCH_3$	3,28	3397,0	3488,0	-	-	-	-	-	-
8	$NO_2$	3,15	3398,5	3490,5	1,17	3404,0	3500,5	1,83	3402,5	3499,0

Таблица 2

Значения корреляционных параметров уравнения

$$y = y_0 + \rho b \quad \text{для серий I, II, III}$$

Тип корреляции	$y_0 \pm \Delta y_0$	$\rho \pm \Delta \rho$	$\tau$	$S$	$n$
4-амино-4'-X-дифенилсульфид (I)					
$pK_a - \bar{b}$	$3,73 \pm 0,03$	$-0,79 \pm 0,06$	0,986	0,02	6
$pK_a - \bar{b}^-$	$3,78 \pm 0,03$	$-0,58 \pm 0,03$	0,977	0,03	6
$pK_a - \bar{b}^0$	$3,81 \pm 0,03$	$-0,85 \pm 0,07$	0,974	0,03	6
$\nu_s - \bar{b}$	$3395,2 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,3$	0,990	0,1	6
$\nu_s - \bar{b}^-$	$3394,8 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	0,955	0,3	6
$\nu_s - \bar{b}^0$	$3394,6 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,4$	0,947	0,4	6
$\nu_{as} - \bar{b}$	$3485,0 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,3$	0,989	0,2	6
$\nu_{as} - \bar{b}^-$	$3484,6 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,2$	0,961	0,4	6
$\nu_{as} - \bar{b}^0$	$3484,3 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,3$	0,947	0,5	6
4-амино-4'-X-дифенилсульфон (II)					
$pK_a - \bar{b}$	$1,53 \pm 0,03$	$-0,48 \pm 0,06$	0,993	0,02	5
$pK_a - \bar{b}^0$	$1,58 \pm 0,03$	$-0,50 \pm 0,07$	0,957	0,05	5
$\nu_s - \bar{b}$	$3402,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$	0,984	0,1	5
$\nu_s - \bar{b}^0$	$3402,6 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$	0,937	0,2	5
$\nu_{as} - \bar{b}$	$3498,8 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	0,989	0,1	5
$\nu_{as} - \bar{b}^0$	$3498,6 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	0,937	0,3	5
4-амино-4'-X - бензофенон (III)					
$pK_a - \bar{b}$	$2,34 \pm 0,03$	$-0,60 \pm 0,06$	0,981	0,02	6
$pK_a - \bar{b}^0$	$2,43 \pm 0,03$	$-0,54 \pm 0,07$	0,979	0,05	5
$\nu_s - \bar{b}$	$3400,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	0,975	0,1	6
$\nu_s - \bar{b}^0$	$3400,7 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$	0,969	0,2	6
$\nu_{as} - \bar{b}$	$3496,6 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	0,987	0,2	5
$\nu_{as} - \bar{b}^0$	$3496,1 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,3$	0,943	0,4	5

$y_0$  - значение ординаты, отсекаемой прямой при  $b = 0$

$\tau$  - коэффициент корреляции,  $S$  - стандартное отклонение,

$n$  - число коррелируемых величин. Значения  $\bar{b}^-$ ,  $\bar{b}^-$  и  $\bar{b}^0$  -

- констант взяты из справочника

трех систем выше при изучении  $\rho K_a^T$ , чем частот  $\nu_{NH_2}$ .

В случае сульфидного мостика она оказывается несколько выше ( $\bar{\nu}_2' = 1,19$ ), чем для ряда дифенила (ср. с найденным ранее <sup>6</sup> значением 1,16). Сравнение систем I и II показывает, что при переходе от мостика S к  $SO_2$  передача электронных эффектов уменьшается почти в 2 раза для протолитической реакции ( $\rho K_a$ ) и в 3 раза – по значениям  $\nu_{NH_2}$ . По-видимому, это можно объяснить проявлением в первом случае  $\rho, \bar{\nu}$  – сопряжения благодаря наличию свободной пары электронов у атома серы. Противоположные закономерности наблюдались Франковским с сотрудниками <sup>10,20</sup>, которые при изучении констант ионизации 4-оксидифенилсульфидов и сульфонов показали, что электронная проводимость выше для  $SO_2$ -мостика. Такое несоответствие, очевидно, обусловлено различием в электронной природе реакционных центров – окси- и аминогрупп и ещё раз указывает на необходимость учета этого фактора.

Таблица 3

Значения  $\bar{\nu}_1'$ ,  $\bar{\nu}_2'$  (корреляция с  $\sigma$ -константами) и  $\bar{\nu}_3'$  (корреляция с  $\sigma^o$ -константами)

Серия, М	$\rho K_a^T$			$\nu_{NH_2}$			$\nu_{asNH_2}$		
	$\bar{\nu}_1'$	$\bar{\nu}_2'$	$\bar{\nu}_3'$	$\bar{\nu}_1'$	$\bar{\nu}_2'$	$\bar{\nu}_3'$	$\bar{\nu}_1'$	$\bar{\nu}_2'$	$\bar{\nu}_3'$
-S-	0,21	1,19	1,52	0,18	0,69	0,84	0,20	0,75	0,92
-SO <sub>2</sub> -	0,13	0,73	0,89	0,06	0,22	0,34	0,07	0,27	0,31
-CO-	0,16	0,91	0,96	0,08	0,29	0,39	0,09	0,35	0,45

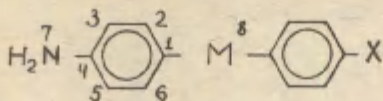
Несколько лучшую проводимость системы бензофенона по сравнению с дифенилсульфоном как по спектроскопическим ( $\nu_{NH_2}$ ), так и термодинамическим ( $\rho K_a$ ) характеристикам (табл. 3), по-видимому, следует объяснить тем, что в бензофеноне оба фенильных кольца незначительно отклоняются от общей плоскости молекулы <sup>21,22</sup>, в то время как в дифенилсульфоне это отклонение намного больше <sup>15</sup>.

Представляло интерес сопоставить полученные экспериментальные данные с результатами квантово-химических расчетов, проведенных по методу IIII, так как простой метод Хюккеля оказался нечувствительным к структурным изменениям



Таблица 4

Распределение  $\pi$ -электронных зарядов в нормальном состоянии в соединениях



Номер атома	X	H	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
		—C—C—			—O—		
C <sub>1</sub>		-0,0450	-0,0579	-0,0362	-0,0302	-0,0427	-0,0246
C <sub>2</sub>		0,0103	0,0181	0,0037	-0,0377	-0,0322	-0,0409
C <sub>3</sub>		-0,0780	-0,0750	-0,0794	-0,0629	-0,0599	-0,0644
C <sub>4</sub>		0,0181	0,0283	0,0115	0,0001	0,0067	-0,0033
C <sub>5</sub>		-0,0783	-0,0753	-0,0796	-0,0865	-0,0852	-0,0873
C <sub>6</sub>		0,0103	0,0182	0,0037	-0,0357	-0,0308	-0,0384
N <sub>7</sub>		0,1807	0,1897	0,1761	0,1683	0,1738	0,1660
M <sub>8</sub>		-	-	-	0,1899	0,2019	0,1860
		—S—			—CO—		
C <sub>1</sub>		-0,0402	-0,0477	-0,0363	-0,0637	-0,0695	-0,0589
C <sub>2</sub>		-0,0134	-0,0108	-0,0146	0,0538	0,0563	0,0521
C <sub>3</sub>		-0,0766	-0,0736	-0,0779	-0,0783	-0,0759	-0,0796
C <sub>4</sub>		0,0067	0,0109	0,0047	0,0349	0,0396	0,0315
C <sub>5</sub>		-0,0756	-0,0738	-0,0768	-0,0813	-0,0789	-0,0832
C <sub>6</sub>		-0,0107	-0,0149	-0,0093	0,0273	0,0259	0,0264
N <sub>7</sub>		0,1723	0,1762	0,1707	0,1914	0,1963	0,1883
M <sub>8</sub>		0,0835	0,0947	0,0790	-0,1389 <sup>ж</sup>	-0,1324 <sup>ж</sup>	-0,1531 <sup>ж</sup>

<sup>ж</sup> Суммарный заряд на атомах углерода и кислорода CO-группы.

в дифенильных системах <sup>23</sup>. Рассчитанные величины  $\bar{q}$ -электронного заряда ( $q_N$ ) на атоме азота аминогруппы, мостике М и атомах углерода фенильного кольца, расположенного между  $NH_2$  и М, приведены в табл.4. Известно <sup>24</sup>, что основность аминов увеличивается с ростом электронной плотности на азоте аминогруппы. Для изученных нами систем также наблюдается линейная зависимость (рис.) между значениями  $\bar{q}$ -заряда на азоте ( $q_N$ ) и величинами  $pK_a$  аминогруппы.

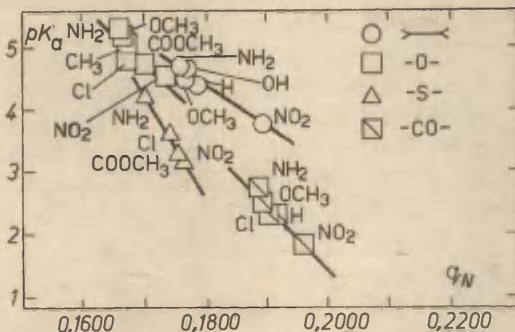


Рис. Корреляция между основностью и  $\bar{q}$ -электронным зарядом  $q_N$ . Значения  $pK_a$  для 4'-X-замещенных 4-аминодифенилов и дифенилоксидов взяты из работы <sup>3</sup>.

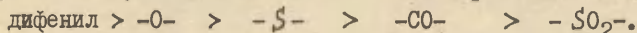
Тот факт, что точки изученных серий не ложатся на общую прямую, может быть обусловлен в первую очередь различием во вкладе эффекта сольватации <sup>25</sup> в общую основность исследуемых дифенильных систем. Кроме того величина  $q_N$  отражает лишь  $\bar{q}$ -электронный заряд атома азота, тогда как плотность  $\sigma$ -электронов на нем, которая также оказывает влияние на основность аминогруппы <sup>25</sup>, очевидно, не является одинаковой для различных мостиков.

Таблица 5

Значения  $\Delta q_1 = q(NO_2) - q(H)$  и  $\Delta q_2 = q(NO_2) - q(NH_2)$  для различных серий

$\Delta q \backslash M$	-O-				-S-		-CO-	
	C4	N7	C4	N7	C4	N7	C4	N7
$\Delta q_1$	0,0102	0,0090	0,0066	0,0055	0,0042	0,0039	0,0047	0,0049
$\Delta q_2$	0,0168	0,0136	0,0100	0,0078	0,0062	0,0055	0,0081	0,0080

Поскольку эти расчёты относятся к нормальному состоянию, то, очевидно, они должны соответствовать электронной проводимости по данным ИК-спектров ( $\nu_{\text{NH}_2}$ ), согласно которым все изученные мостиковые системы располагаются в ряд:



Если сравнить (табл.5) изменение электронного заряда на атомах  $\text{C}_4$  и  $\text{N}_7$  в указанных сериях при переходе от  $\text{NO}_2$  к  $\text{NH}_2$  или  $\text{H}$ , то порядок изменения будет тем же. Этот порядок сохраняется вне зависимости от того какой из четырёх критериев рассматривается: 1)  $\Delta q_1$  на  $\text{C}_4$ , 2)  $\Delta q_1$  на  $\text{N}_7$ , 3)  $\Delta q_2$  на  $\text{C}_4$  и 4)  $\Delta q_2$  на  $\text{N}_7$ . Некоторая аномалия для системы бензофенона, очевидно, объясняется тем, что для данного мостика характерно  $\pi, \pi$ -сопряжение с кольцами по сравнению с  $p, \pi$ -сопряжением для  $\text{O}$ - и  $\text{S}$ -мостиков. Таким образом, результаты квантово-химических расчётов подтверждают выводы о закономерностях передачи электронных влияний в изученных дифенильных системах.

Следует указать на несоответствие результатов, полученных в этой работе с данными других авторов<sup>5</sup>, которые по значениям частот  $\nu_{\text{NH}_2}$  показали, что проводимость в системе 4-амино-4'-X-дифенила при введении сульфидного мостика увеличивается. По-видимому, это расхождение обусловлено недостаточно точным определением частот в ранних работах<sup>5,26,27</sup> вследствие использования приборов с более низким разрешением.

Как показано в предыдущей работе<sup>3</sup>, хотя система дифенилоксида проводит общее электронное влияние несколько хуже, чем дифенил, однако, для индукционного эффекта наблюдается положительный мостиковый эффект ПМЭ<sup>5,28</sup>. Чтобы выяснить, имеет ли место явление ПМЭ в исследованных системах, были определены трансмиссионные факторы путём деления величин  $\rho_n^\circ$  на соответствующие значения  $\rho^\circ$  для дифенила, найденные с помощью двухпараметровой корреляции<sup>3</sup>. Полученные таким образом величины  $\bar{K}_3'$  (табл.3) свидетельствуют о том, что явление ПМЭ для систем I и III в отличие от дифенилоксида имеет место только в реакционном состоянии,

тогда как для серии дифенилсульфона оно вообще не наблюдается.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследованные соединения были получены и очищены по известным методам 29,30, их константы соответствовали литературным 29.

ИК-спектры снимали не менее 10 раз в растворе очищенного дихлорэтана  $3I$  на спектрофотометре Перкин-Эльмер, модель 180. Калибровка прибора постоянно проверялась с помощью паров атмосферной влаги. Частоты  $\nu_{NH_2}$  определены в этих условиях с точностью 0,2–0,3  $cm^{-1}$ . Концентрация аминов в растворе дихлорэтана составляла  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  м/л, толщина поглощающего слоя равнялась 4 мм.

Константы ионизации определяли спектрофотометрическим методом 18 в водных ацетатно-уксусных растворах ( $C_{ам} = 5 \cdot 10^{-5}$  м/л), содержащих 2% этилового спирта. С учетом поправки на ионную силу растворов получают термодинамические константы основности ( $pK_a$ ).

Расчет корреляционных параметров проводили на ЭВМ M222 по методу наименьших квадратов.

Квантово-химические расчеты\* проводили по методу самосогласованного поля в приближении Паризера-Парра-Попла ( $\pi$ -электронное приближение) на ЭВМ "БЭСМ-4" с программой 32. Величины кулоновских и резонансных интегралов брали из 33–35

---

\* Выражаем искреннюю признательность В.И. Минкину за выполнение квантово-химических расчетов.



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Я. Каминский, В.М. Иванова, С.С. Гитис, Э.Г. Каминская, Л.И. Хабарова, Реакц. способн. орган. соедин., 8, 343 (1971).

2. В.М. Иванова, А.Я. Каминский, С.С. Гитис, И.М. Со-  
сонкин, Э.Г. Каминская, Л.И. Хабарова, Г.П. Дорошина,  
С.И. Буга, там же, 8, 731 (1971).

3. В.Ф. Андрианов, А.Я. Каминский, А.В. Иванов, С.С.  
Гитис, Н.В. Удрис, С.С. Глузман, С.И. Буга, Реакц. способн.  
орган. соедин., 1974 в печати.

4. Л.М. Литвиненко, Р.С. Чешко, С.В. Цукерман, ДАН  
СССР, 118, 946 (1958).

5. Л.М. Литвиненко, Е.В. Титов, Р.С. Чешко, М.В. Ша-  
винская, В.И. Рыбаченко, ЖОрХ, 2, 1857 (1966).

6. Е.В. Титов, Н.Г. Корженевская, Р.С. Попова, Л.М.  
Литвиненко, Укр. хим. журн., 37, 790 (1971).

7. Б.Ж. Королев, З.В. Геращенко, Я.С. Выгодский,  
Реакц. способн. орган. соедин., 8, 681 (1971).

8. Е.З. Кацнельсон, Ч.С. Франковский, Т.М. Тимофеева,  
ЖОрХ, 6, 1892 (1970).

9. К. Вёсек, *A. Mangini, R. Zahradnik, J. Chem. Soc.*, 1963, с. 255

10. Е.З. Кацнельсон, Ч.С. Франковский, ЖОрХ, 6, 1696  
(1970).

11. Ч.С. Франковский, Докторская диссертация, Ленин-  
град, 1973, автореферат.

12. *J.B. Hune*, Реакц. способн. орган. соедин., 5, 886 (1968)

13. Л.М. Литвиненко, Н.Ф. Левченко, ЖОХ, 31, 562 (1961)

14. Г.С. Миронов, В.А. Устинов, М.И. Фарберов, Г.Г.  
Крюкова, ЖОрХ, 9, 351 (1973).

15. *C.C. Price, S. Oae. Sulfur Bonding, N.Y., Ronald  
Press*, 1962, p.p. 32, 34, 100.

16. Ю.А. Мданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в  
органической химии, изд. РГУ, Ростов, 1966, с. 56.

17. Справочник химика, Т.3, Химия, 1964, с.98, 959.
18. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, Химия, М.Л., 1964.
19. P.J. Krueger, Can.J.Chem., 40, 2300 (1962).
20. Ч.С. Франковский, Е.Ш. Элькис, Л.Д. Бородкина, ЖурХ, 6, 2305 (1970).
21. R.F. Rekker, W.Th. Nauta, Rec.Trav.Chim., 80, 747 (1961).
22. А.Я. Каминский, В.Ф. Андрианов, С.С. Гитис, Журн. приклад.Спектр., 1974, в печати.
23. Л.М. Литвиненко, М.М. Местечкин, Е.В. Титов, Л.И. Лагутская, В.Н. Полтавец, ДАН СССР, 179, 1110 (1968).
24. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, МИР, М., 1965, стр. 107.
25. В.И. Минкин, В.А. Брень, Е.Н. Малышева, Реакц. способн. орган.соедин., 5, 565 (1968)
26. Е.В. Титов, Л.М. Литвиненко, Н.Ф. Левченко, Н.А. Измайлов, Укр.хим.журн., 27, 481 (1961)
27. Е.В. Титов, М.В. Поддубная, Л.М. Литвиненко, Теор.экспер.химия, 2, 271 (1966).
28. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л-д, 1967, с. 231.
29. Beilst., 12, Berlin, 1931.
30. H. Gilman, H.S. Broadbent, J.Am.Chem.Soc., 69, 2053 (1947).
31. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ., М., 1958, с. 397.
32. Г.И. Каган, И.Н. Фундылер, Г.М. Каган, Теор.экспер.химия, 2, 589 (1966).
33. J. Hinze, H.H. Jaffe, J.Am.Chem.Soc., 84, 540 (1962).
34. K. Nishimoto, L. Foerster, Theor.chim.acta, 4, 155 (1966).
35. R.Parr, Quantum Theory of Electronic Structure, N.Y., 1963.

УДК 543.253:543.80:547.484.451  
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  
ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАЗОНА ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО  
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ

И.А.КУЗОВНИКОВА, Л.А.БАДОВСКАЯ, Я.И.ТУРЬЯН,  
В.Г.КУЛЬНЕВИЧ

Краснодарский политехнический институт

Поступило 2 июня 1975 г.

Определены константы равновесия образования протонированного и непротонированного гидразона аниона левулиновой кислоты и протонированного гидразона молекулы левулиновой кислоты. Найдена константа кислотной диссоциации протонированного гидразона аниона левулиновой кислоты. Подтверждена применимость корреляционного анализа (постоянные Тафта) для указанных равновесий.

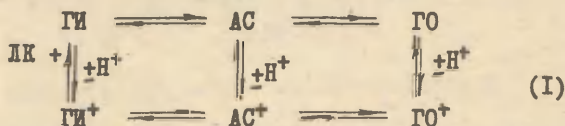
На основе установленной ранее [1] полярографической активности гидразона (ГО) левулиновой кислоты нами исследовано равновесие образования указанного гидразона и его кислотно-основные свойства. Теоретические аспекты применения полярографического метода для решения подобной задачи рассмотрены в работах [2,3].

Полярографируемые растворы содержали:  $2,0 \cdot 10^{-4}$  м/л левулиновой кислоты (ЛК) +  $(1,0 \cdot 10^{-3} + 0,5)$  м/л гидразина (ГИ) + фосфатная буферная смесь ( $+ 1M KCl$ ) с рН 3,9 + 7,25. Характеристика капилляра:  $2,48 \text{ м}^2/3 \cdot \text{сек}^{-1/2}$  ( $\tau = 2,78 \text{ сек}$ ) при  $-1,0$  в относительно н.к.э. Температура опытов  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .

Гидразон образует полярографическую волну с  $E_{T/2}$  в зависимости от рН:  $E_{T/2} = -1,330 + -1,625$  в. При рН выше 7,5 волна сливается с током фонового электролита. При рН  $\leq 3,5$  полярограмма искажена, по-видимому, из-за каталитического выделения водорода.

Предельный ток ( $I_{\text{пр}}$ ), соответствующий равновесному образованию ГО, достигается в зависимости от концентрации гидразина и pH за время от 15 мин до нескольких часов.

В основу расчета равновесия положена следующая схема [4]:



где: АС – аминокспирт; индекс "+" обозначает протонированные формы.

В исследованной области pH ( $\text{pH} \leq 7,25$ ), можно пренебречь концентрациями непротонированной формы гидразина ( $\text{pK}_a = 8,2$  [5]) и гидратированной и протонированной по карбонилу формами ЛК [4,6], а также концентрациями АС и  $\text{АС}^+$  [4,6].

Необходимо обратить внимание, что ЛК при  $\text{pH} \geq 5,5$  присутствует преимущественно в виде аниона, т.к. ее  $\text{pK} = 4,5$  [7]. Поэтому при  $\text{pH} \geq 5,5$  гидразон находится как в виде аниона, так и в виде биполярного иона (протонирование по азоту). При  $\text{pH} < 5,5$  появляется заметное количество молекул и соответствующие гидразоны будут как незаряженными, так и с положительным зарядом – протонирование по азоту. При  $\text{pH} \leq 3,5$  преобладает молекулярная форма ЛК и гидразоны находятся в незаряженной и протонированной формах, либо только в протонированном состоянии.

Введем следующие обозначения констант равновесия.

$$K_p' = \frac{[\text{ГО}]}{[\text{ЛК}] \cdot [\text{ГН}]} \quad (2)$$

$$K_p'' = \frac{[\text{ГО}^+]}{[\text{ЛК}] \cdot [\text{ГН}^+]} \quad (3)$$

$$K_a' = \frac{[\text{ГН}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ГН}^+]} = 6,5 \cdot 10^{-9} [5] \quad (4)$$

$$K_a = \frac{[\text{ГО}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ГО}^+]} \quad (5)$$



Легко получить следующие соотношения между указанными константами:

$$K_p'' \cdot K_a = K_p^I \cdot K_a^I \quad (6)$$

$$K_{эф} = \frac{[GO] + [GO^+]}{[H^+] \cdot [LK]} = K_p'' \cdot \frac{K_a + [H^+]}{[H^+]} \quad (7)$$

где:  $K_{эф}$  — эффективная константа равновесия, постоянная величина только при  $pH = const$ .

На основе этих уравнений и условия полярографического восстановления  $GO^+$  имеем [2,3] :

$$K_{эф} = \frac{\bar{i}_{пр} \cdot \bar{i}_{пр}^0}{(\bar{i}_{пр}^0 - \bar{i}_{пр}) \cdot (C_{ги} \cdot \bar{i}_{пр}^0 - C_{лк} \cdot \bar{i}_{пр})} \quad (8)$$

где:  $\bar{i}_{пр}$  — предельный ток, соответствующий практически полному превращению ЛК в ГО ( $GO^+$ ) [ $\bar{i}_{пр}^0$  достигался при том большом избытке гидразина, чем ниже  $pH$  (рис.1); величины  $\bar{i}_{пр}^0$  приведены на рис. 2; при  $pH < 6,0$  величина  $\bar{i}_{пр}^0$  достигалась очень медленно и поэтому значение  $\bar{i}_{пр}^0$  для этой области  $pH$  находилось экстраполяцией соответствующей кривой (рис.2) с учетом того, что при  $pH < 6,0$   $\bar{i}_{пр}^0$  незначительно изменяется с  $pH$ ; найденное таким путем  $\bar{i}_{пр}^0$  при  $pH \leq 5,5$  равно 5,2 мка или 26,0 мка/ммоль/л, что хорошо согласуется с данными [6] для других гидразонов],  $\bar{i}_{пр}$  — предельный ток, соответствующий равновесию,  $C_{ги}$  и  $C_{лк}$  — исходные концентрации гидразина и ЛК соответственно. Уравнение (8) справедливо как в случае диффузионного по природе  $\bar{i}_{пр}$ , так и кинетического (замедленная протонизация ГО) [3].

При  $pH = const$  наблюдалось постоянство  $K_{эф}$  в широком интервале  $C_{ги}$ . Это говорит об отсутствии в исследованных условиях возможной реакции образования азина.

Величина  $K_{эф}$  увеличивается с ростом  $pH$  (табл. , рис.3), что согласуется с уравнением (7). В интервале  $pH$  6–7 имеет место линейная зависимость между  $K_{эф}$  и  $pH$  о наклоном, близким к 1 (рис.3). Это можно объяснить предположением, что при  $pH \geq 6,0$   $K_a \gg [H^+]$ . Как увидим ниже, это предположение подтверждается опытом. На основании этого

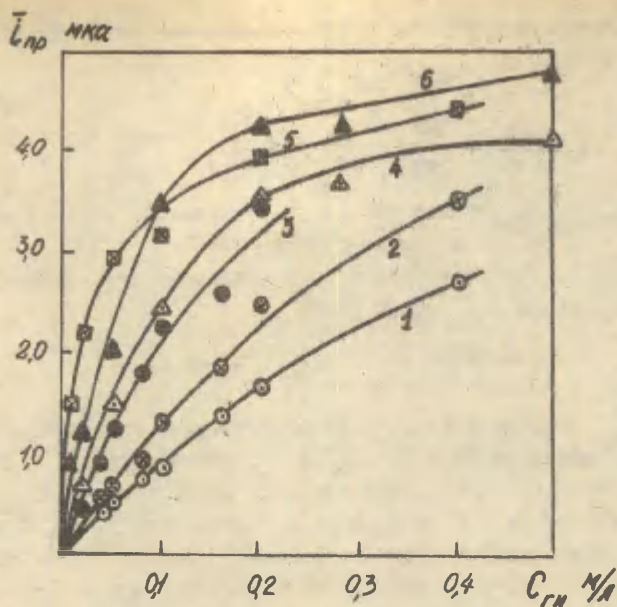


Рис. I. Зависимость предельного тока гидразона левулиновой кислоты от концентрации гидразина.  
 pH: 1 - 3,90; 2 - 4,50; 3 - 4,95; 4 - 5,50;  
 5 - 6,00; 6 - 6,40

соотношения из уравнения (7) находим:

$$\lg K_{\text{эф}} = \lg K_p'' \cdot K_a + \text{pH} \quad (9)$$

Это уравнение соответствует опытным данным при  $\text{pH} \geq 6$  (рис.3).

Отсюда было найдено:  $K_a \cdot K_p'' = (2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ . Учитывая величину  $K_a \cdot K_p''$  и уравнения (4) и (6), получаем константу равновесия образования непротонированной формы гид-

разона:  $K_p^I = (3,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$  л/моль. Используя  $K_p^I$  и данные корреляционного анализа [6], находим  $\sigma_{(CH_2)_2COO}^* = +0,015 \pm 0,004$ . Затем по этой величине и соответствующим корреляционным зависимостям  $\lg K_p'' - \sum \sigma^*$  и  $pK_a - \sum \sigma^*$  [6] находим:  $K_p'' = 1,6 \pm 0,2$  и  $K_a = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ . Произведение  $K_p'' K_a = 2,2 \cdot 10^{-5}$ , что очень близко к полученным данным по равновесию. Это говорит о применимости указанного корреляционного анализа и о правильно оцененном значении  $\sigma_{(CH_2)_2COO}^*$

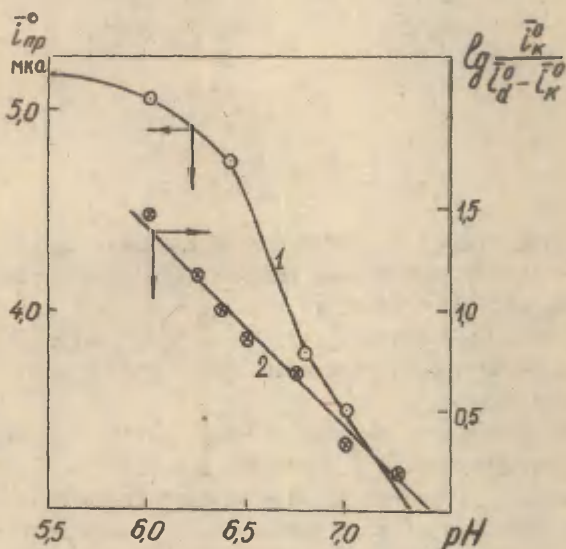


Рис.2 Зависимость максимального предельного тока гидразона левулиновой кислоты от pH буферного раствора (I) и проверка уравнения (10). Наклон прямой (2) равен единице.

Как и для других гидразонов [6],  $K_a$  значительно больше  $K_p^I$  гидразина. С другой стороны, величина  $K_a$  подтверждает принятое предположение, что  $K_a \gg [H^+]$  при  $pH \geq 6$ .

При  $pH < 4,5$   $K_{эф}$  мало зависит от pH (рис.3). Это объясняется, главным образом, соотношением:  $[H^+] > K_a$  (уравнение 8).

Таблица

Зависимость эффективной константы равновесия  
образования гидразона левоулиновой кислоты  
от рН

рН	$K_{эф}$ л/моль
3,9	$2,4 \pm 0,05$
4,5	$3,6 \pm 0,2$
4,95	$6,9 \pm 0,1$
5,5	$9,3 \pm 0,6$
6,0	$20 \pm 0,9$
6,4	$63 \pm 3$
6,8	$174 \pm 17$
7,0	$294 \pm 20$
7,25	$363 \pm 25$

При  $pH \approx 3,5$ , когда вся ЛК практически находится в недиссоциированной форме, получаем  $\bar{K}_{пр}''$  для протонированной формы гидразона молекулы ЛК:  $K_{эф} = \bar{K}_{пр}'' = 2,3 \pm 0,2$ .

Небольшое отличие между  $K_{пр}''$  и  $\bar{K}_{пр}''$ , по-видимому, обусловлено значительным удалением групп  $-COO^-$  и  $-COOH$  от реакционного центра.

В отличие от области  $pH < 6$ , когда  $\bar{t}_{пр}^0$  мало меняется с изменением  $[H^+]$  (рис.2), при  $pH > 6,5$  происходит падение  $\bar{t}_{пр}$  с ростом рН. Эта картина характерна и для других гидразонов [9]. Уменьшение  $\bar{t}_{пр}$  можно объяснить кинетическим ограничением электродного процесса на стадии протонизации ГО [3,6,9].

В области кинетического тока при условии замедленного протонирования ГО имеем следующую зависимость [10]:

$$\lg \frac{\bar{t}_k^0}{\bar{t}_d^0 - \bar{t}_k^0} = \lg 0,886 \sqrt{\frac{k_{1+} \cdot t_1}{K_a}} - pH(ГО)$$

где  $k_{1+}$  - константа скорости протонирования ГО.



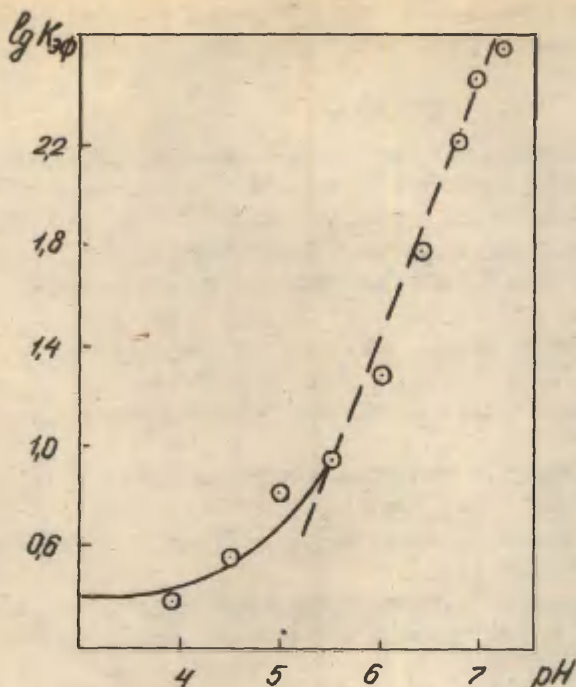


Рис.3. Зависимость эффективной константы равновесия образования гидразона леулиновой кислоты от pH буферного раствора. Наклон пунктирной прямой равен единице

Уравнение (10) подтверждается экспериментальными данными (рис.2). Из рис. 2 и ур-я (10) найдена

$$k_{11} = 4,0 \cdot 10^9 \text{ л/моль.сек.}$$

Интересно отметить, что константа скорости протонирования гидразонов других алифатических соединений на порядок выше [9]. Это можно было ожидать, учитывая, что в нашем случае гидразон находится в анионной форме и менее склонен к адсорбции на электроде при исследованных отрицательных потенциалах. Отсюда протонирование преимущественно проходило в объеме реакционной смеси и константа скорости для подобного процесса более низкая, чем для процессов, осложненных адсорбцией [11].

В заключение отметим, что в условиях настоящей работы (25<sup>0</sup>С) образование пиридазона вместо гидразона маловероятно [12] .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И.А.Кузовникова, В.М.Латамко, Л.А.Ведовская, Я.И.Турьян, В.Г.Кульневич. Труды Краснодарского политехнического института, Химия и химическая технология, вып. 49, 13 (1973).
2. Я.И.Турьян, О.А.Толстикова. Х.аналит.химии, 26, 378 (1971).
3. Я.И.Турьян, О.А.Толстикова. Реакц.способн.орган.соедин. 2, 785 (1972).
4. W.P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc., 81, 475 (1959).
5. S. Kari, L. Raavo, Suomen Kem., 40, В 55 (1967).
6. Я.И.Турьян, О.А.Толстикова. Реакц.способн.орган.соедин. 2, 795 (1972).
7. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. Начала орг.химии, т. I, М., Из-во "Химия", 1969, стр.410.
8. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 497 (1973).
9. Я.И.Турьян, О.А. Толстикова. Труды Краснодарского политехнического института, Химия и химическая технология, вып. 63, 95 (1974).
10. Я.Гейровский, Я.Кута. Основы полярографии, М., Из-во "Мир", 1965, стр.339, 343.
11. С.Г.Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, из-во "Наука", М., 1966.
12. W.L. Shilling, B.T. Hunter, Anal.Chem., 37, 1420 (1965).

ВЛИЯНИЕ *n*-ДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛА В РЕАКЦИИ С ПЕРЕКИСЬЮ ЛАУРОИЛА

О.М.Полумбрик, Е.И.Заика, Б.М.Ярмолик

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

УССР, Киев-68, пр.Палладина, 46

Поступило 2 июня 1975 г.

Изучено влияние *n*-донорных растворителей (диоксан, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир) на реакционную способность стабильного трифенилвердазильного радикала (ТФВ) в реакции с перекисью лауроила (ПЛ) ( $\nu = k_2 \cdot (\text{ТФВ})(\text{ПЛ})$ ). Показано, что уменьшение скорости реакции при переходе от гексана к этим растворителям связано со специфической сольватацией ТФВ. Путем анализа кинетической схемы с участием сольватированного и несольватированного ТФВ при проведении реакции в смесях растворителей гексан-ТТФ и гексан-диоксан определены константы равновесия сольватации (20°, диоксан:  $K = 3.1$  л/моль, ТТФ:  $K = 0.64$  л/моль), координационное число комплекса ( $n=1$ ), теплоты комплексообразования ТФВ с растворителем (ТТФ:  $\Delta H = -4.6$  ккал/моль, диоксан:  $\Delta H = -4.4$  ккал/моль). Найдено, что сольватированные радикалы реагируют (20°) в 45 (ТТФ) и в 310 раз (диоксан) медленнее, чем несольватированные. Характер и свойства спектров ЭПР ТФВ практически одинаковы в изученных растворителях. Предполагается, что существенный вклад в комплексообразование ТФВ с *n*-донорными растворителями вносят специфические межмолекулярные взаимодействия.

В настоящее время хорошо установлено, что многие растворители изменяют скорость реакции вследствие специфической сольватации реагирующих частиц<sup>1</sup>. Эффекты среды могут иметь

большое значение и для реакций стабильных радикалов<sup>2</sup>. Способность растворителя образовывать водородные связи и  $\pi$ -комплексы часто оказывается более существенной, чем полярность среды<sup>3</sup>. Обычно комплексообразование стабильных радикалов в органических растворителях ведет к значительному снижению их реакционной способности. Это наблюдалось, например, для реакции ароксильных радикалов с дитретбутилперекисью в нитробензоле<sup>4</sup>, ароматических азотокисных радикалов с 2,6-дитретбутилфенолом в бензоле (в пиридине, однако, скорость этой реакции на 2 порядка выше, чем в гексане)<sup>5</sup>. В реакции ДФП с фенолом при переходе от  $CCl_4$  к бензолу также наблюдается снижение скорости реакции<sup>6,7</sup>. В ароматических растворителях, образующих с радикалами  $\pi$ -комплексы, снижается реакционная способность алкильных радикалов<sup>8</sup>,  $Cl$ -радикалов<sup>9</sup>. Для трифенилвердазильных радикалов (ТФВ) в реакциях дегидрирования гидразобензола<sup>10</sup>, дигидропиридинов<sup>11</sup>, в реакции с перекисью бензоила<sup>12</sup> также наблюдается заметное снижение скорости реакции при переходе от углеводородных растворителей к ароматическим. Так, сольватированный пиридином ТФВ реагирует (50°) с 2,6-диметил-3,5-дикарбэтоксидом-1,4-дигидропиридином в 25 раз медленнее, чем несольватированный<sup>11</sup>. Комплексы ТФВ с бензолом и анизолом в реакции с перекисью бензоила реагируют в 4-5 раз медленнее, чем несольватированный радикал<sup>13</sup>. Из кинетических и спектральных данных определены термодинамические характеристики комплексов ТФВ с бензолом, анизолом и пиридином<sup>11,13</sup>.

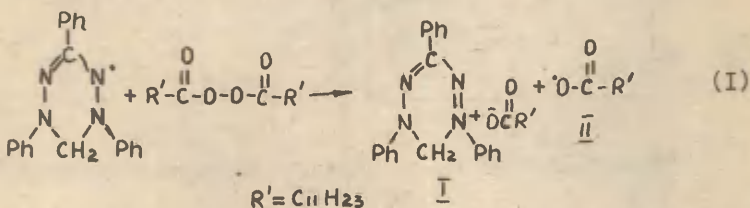
Менее изучено влияние  $n$ -донорных растворителей на реакционную способность свободных радикалов, имеющиеся в литературе данные часто противоречивы. Показано, например, что ДФП легко образует комплексы с  $n$ -донорными растворителями<sup>14</sup>, хотя скорость реакции его с 2,4,6-тритретбутилфенолом практически одинакова в гексане, диоксане и тетрагидрофуране<sup>15</sup>. Для реакций ТФВ с перекисью бензоила, однако, при переходе от гексана к  $n$ -донорным растворителям (ТГФ, ацетон) наблюдали снижение скорости реакции<sup>16</sup>. В данной работе, продолжая исследование влияния специфической соль-



вации на реакционную способность трифенилвердазильных радикалов, изучено влияние  $\pi$ -донорных растворителей (диэтиловый эфир, диоксан, ТГФ) на скорость взаимодействия ТФВ с перекисью лауроила.

### Экспериментальная часть

Трифенилвердазил получен и очищен согласно <sup>17</sup>. Перекись лауроила получена по методике <sup>18</sup>. Растворители использовали тщательно очищенные <sup>19</sup>. За ходом реакции наблюдали по изменению поглощения ТФВ в области  $\lambda = 720$  нм ( $\lambda_{\text{макс}}$  ТФВ), проводя опыты в термостатируемой кювете спектрофотометра СФ-4 или на радиоспектрометре ЭПР (РЭ-1301), измеряя во времени высоту пика первой производной сигнала ЭПР ТФВ (9 линий с соотношением интенсивностей 1:4:9:16:19:16:9:4:1  $a_N = 6$  гс <sup>17</sup>). Реакция трифенилвердазила с перекисью лауроила протекает согласно схемы (1):



Образование соли трифенилвердазила I доказано спектроскопически <sup>20</sup>. Наличие свободных радикалов II ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2^{\bullet}$ ) в реакции (1) доказано опытами с ловушками радикалов (превращение ДФПН в ДФПГ) <sup>20</sup>.

В табл. I приведены условия и результаты некоторых кинетических опытов в диэтиловом эфире, а на рис. I - характерные кинетические кривые реакции ТФВ с перекисью лауроила в ТГФ при 20°. Скорость реакции в указанных растворителях и их смесях хорошо описывается бимолекулярным кинетическим уравнением (2):

$$v = k_2 \cdot (\text{ТФВ}) \cdot (\text{ПЛ}) \quad (2)$$

Значения  $k_2$  в каждом отдельном опыте хорошо сохраняются при проведении реакции по ТФВ-на  $\sim 60$ -70%, параллельные опыты

(рис. I, оп. I и 2, табл. I, оп. 2 и 3) и опыты с различными начальными концентрациями реагентов (рис. I, оп. 2-5, табл. I) приводят к хорошо совпадающим значениям констант скоростей. Опыты, проведенные методом ЭПР и спектрофотометрически, также хорошо совпадают (табл. I, оп. 5 и 6, 7 и 8).

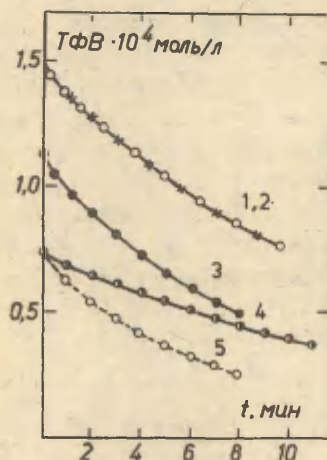


Рис. I

Кинетика реакции перекиси лауроила с ТФВ в ТлФ (20°).

1, 2: ТФВ 1.48, ПЛ 13.5

3: ТФВ 1.12, ПЛ 16.8

4: ТФВ 0.74, ПЛ 13.5

5: ТФВ 0.74, ПЛ 27.0

$10^{-4}$  моль/л.

Таблица I

Кинетика реакции ТФВ с перекисью лауроила в диэтиловом эфире при 20°

№ п/п	(ПЛ) $10^4$ моль/л	(ТФВ) $10^4$ моль/л	$k_2$ , л/моль <sup>2</sup> сек
1.	8.7	0.92	$1.8 \pm 0.1$
2.	8.7	0.46	$1.9 \pm 0.1$
3.	8.7	0.46	$1.9 \pm 0.1$
4.	17.4	0.46	$2.0 \pm 0.1$
5.	17.4	1.84	$2.1 \pm 0.1$
6*	17.4	1.84	$2.0 \pm 0.2$
7.	18.8	1.6	$1.7 \pm 0.1$
8*	18.8	1.6	$1.8 \pm 0.2$

\* Опыты 6 и 8 проведены методом ЭПР, остальные - спектрофотометрически.

В таблице 2 приведены кинетические параметры реакции трифенилвердазила с перекисью лауроила в органических растворителях.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции ТФВ с перекисью лауроила\*

Растворитель	$k_2$ , л/моль сек			Е ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
	20°	30°	40°		
Гексан	6.2±0.3	9.0±0.3	13.3±0.5	7.0±0.6	33.0±2
Бензол	3.1±0.3	5.0±0.3	7.9±0.5	8.5±0.7	29.2±2
Диэтиловый эфир	1.9±0.1	(1.52±0.03)**	(2.6±0.1)***	8.6±0.7	29.8±2
ТФВ	0.82±0.04	1.50±0.04	2.77±0.10	10.8±0.6	24.1±2
Диоксан	0.173±0.007	0.327±0.010	0.63±0.03	11.9±0.6	23.4±2

\* ) Приведены среднеарифметические значения констант со среднеквадратичной ошибкой (из 4-10 опытов), значения для гексана и бензола взяты из работы <sup>20</sup>.

\*\* ) При 16.1°С.

\*\*\* ) При 27°С.

Данные, приведенные в табл.2, свидетельствуют о том, что на скорость реакции (I) заметно влияет природа растворителя, при переходе от гексана к диоксану скорость реакции снижается в 36 раз (20°). Ранее при изучении реакции ТФВ с перекисью бензоила было показано, что уменьшение скорости при переходе от гексана к бензолу и анизолу связано со специфической сольватацией ТФВ, поскольку перекись бензоила в этих растворителях мало сольватирована <sup>13</sup>. Полагая, что перекись лауроила, молекула с длинной алкильной цепью, также мало сольватирована в  $\pi$ -донорных растворителях (с этим согласуется тот факт, что скорость рас-

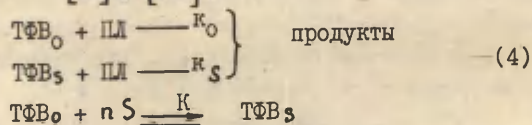
пада перекиси лауроила практически не зависит от природы растворителя <sup>21</sup>), можно считать, что изменение скорости реакции (I) (табл.2) связано со специфической сольватацией ТФВ п-донорными растворителями. Действительно, энергия активации реакции при переходе от гексана к диэтиловому эфиру, ТПФ и диоксану увеличивается, что может быть связано с необходимостью разрыва комплексов радикал-растворитель. При этом увеличивается энтропия активации, поскольку десольватация, предшествующая образованию переходного состояния, приводит к разупорядочиванию системы <sup>1</sup>. При переходе от гексана к ароматическим и п-донорным растворителям (табл.2) наблюдается симбатное увеличение энергии и энтропии активации (компенсационный эффект)\*

$$E = 477 \Delta S^\ddagger, z = 0.988 \quad (3)$$

Изокинетическая температура равна 477°К, т.е. много выше используемого температурного интервала.

Термическое разложение перекиси лауроила в изученных растворителях протекает с очень низкой скоростью, например, в бензоле  $k_1 = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$  (30°) <sup>22</sup>. Индуцированное ТФВ разложение перекиси лауроила протекает в  $\sim 10^6$ - $10^7$  раз быстрее, что связано с резким снижением энергии активации с 30.7 <sup>23</sup> до 7-12 ккал/моль (табл.2).

Способность трифенилвердазила образовывать комплексы с молекулами п-донорных растворителей и кинетические ее проявления изучены при проведении реакции (I) в смесях растворителей гексан-ТПФ и гексан-диоксан. Общую схему реакции с участием п-комплексов ТФВ можно записать в виде (во всех опытах  $[ПВ] \gg [ТФВ]$ ) <sup>5</sup>:



\* ) Определенная из попарного пересечения кривых  $\lg k_2$  и  $10^0 - \lg k_2$  20° изокинетическая температура равна 467°К.



где  $\text{ТФВ}_0$  и  $\text{ТФВ}_S$  – свободный и сольватированный радикал,  $S$  – молекула  $n$ -донорного растворителя,  $n$  – координационное число комплекса. Наблюдаемая на опыте эффективная константа скорости, как было показано А.Л.Бучаченком<sup>3</sup>, связана с истинными следующим образом (5):

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0 + k_s \cdot K \cdot [S]^n}{1 + K \cdot [S]^n} \quad (5)$$

При малых  $[S]$  можно предположить, что  $k_0$  и  $k_{\text{эфф}} \gg k_s$ . Тогда (5) переходит в (6)

$$\frac{k_0}{k_{\text{эфф}}} = 1 + K \cdot [S]^n \quad (6)$$

На рис.2 приведены значения эффективных констант скорости реакции ТФВ с перекисью лауроила в смесях растворителей гексан-ТТФ (диоксан) в зависимости от концентрации  $n$ -донорного растворителя  $[S]$ .

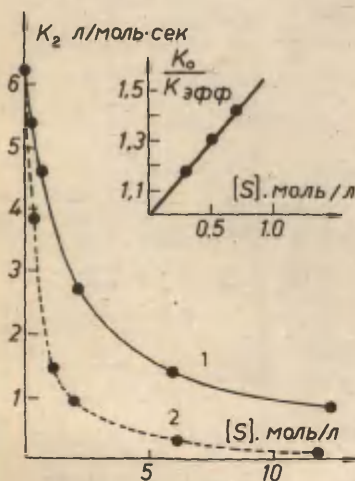


Рис.2

Зависимость скорости реакции ТФВ с перекисью лауроила от концентрации ТТФ (диоксана) в смеси гексан-ТТФ (диоксан):  
1 – ТТФ, 2 – диоксан.

Вверху приведена зависимость  $k_0/k_{\text{эфф}}$  от концентрации ТТФ.

Как видно из рис.2 и табл.3, при увеличении концентрации  $n$ -донорного растворителя  $[S]$  скорость реакции (I) падает. Линейный характер зависимости  $k_0/k_{\text{эфф}}$  от  $[S]$  при

малых  $[S]$  (рис.2, вверху) указывает, что  $n = 1$ . Такое же координационное число комплекса наблюдается и в диоксане. В бензоле, анизоле и пиридине для комплексов ТФВ  $n=1$  <sup>II, I3</sup>. Таким образом, для трифенилвердазила, как и для других стабильных радикалов, существенной оказывается ассоциация лишь с одной молекулой комплексообразующего растворителя <sup>3</sup>. Константа комплексообразования  $K$ , определенная из рис.2, для диоксана равна 3.1 л/моль, для ТФВ - 0.64 л/моль (20°). В табл.3 приведены кинетические параметры реакции ТФВ с перекисью лаурилла в смешанных растворителях.

Таблица 3

Кинетические параметры реакции ТФВ с перекисью лаурилла в смешанных растворителях гексан- $[S]^*$

$[S]$ моль/л	$k_2$ , л/моль сек			Е ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
	20°	30°	40°		
ТФВ					
0.3	5.2±0.3	-	-	-	-
0.5	4.7±0.3	-	-	-	-
0.7	4.3±0.3	-	-	-	-
2.1	2.72±0.11	4.50±0.15	7.4±0.4	9.1	28.0
5.8	1.42±0.11	2.45±0.07	4.35±0.20	10.3	26.6
12.3 <sup>жж</sup>	0.137	0.26	0.51	11.8	23.5
Диоксан					
0.2	3.8±0.2	-	-	-	-
1.05	1.51±0.12	2.60±0.04	4.44±0.40	9.8	26.2
1.93	0.94±0.03	(1.82±0.05) <sup>жж</sup>	2.99±0.11	10.4	25.1
6.13	0.32±0.01	0.63±0.06	1.15±0.03	11.4	23.9
11.8 <sup>жж</sup>	0.02	0.04	0.09	13.2	23.2

\* ) Ошибка в Е ± 0.6 ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger$  ± 2 э.е.

ЖЖ) Приведены константы скорости сольватированных радикалов, вычисленные по формуле (5).

ЖЖЖ) При 31°C.

Данные табл.3 показывают, что с увеличением концентрации  $\pi$ -донорного растворителя происходит симбатное увеличение энергии и энтропии активации. Рассчитанные по формуле (5) константы скорости реакции сольватированных радикалов составляют в ТГФ 0.137 л/моль сек, а в диоксане 0.02 л/моль · сек (20°), т.е. при переходе от несольватированных к сольватированным ТФВ скорость реакции резко снижается: в ТГФ в 45 раз, в диоксане в 310 раз. Построив зависимости  $k_{\text{эфф}}$  от  $[S]$  при 30° и 40°, мы определили константы равновесия сольватации, теплоты и энтропии образования комплекса ТФВ с диоксаном и ТГФ (табл.4).

Таблица 4

Термодинамические константы комплексообразования ТФВ с тетрагидрофураном и диоксаном

Растворитель	K <sub>равн</sub> сольв., л/моль			-H° ккал/моль	-ΔS° э.е.
	20°	30°	40°		
ТГФ	0.64	0.49	0.39	4.6	16.6
Диоксан	3.1	2.4	1.9	4.4	12.8

Ж) Поскольку K определяли из полулогарифмической анаморфозы<sup>3</sup>, ошибка в ΔH ± 2 ккал/моль.

Как видно из таблицы, ТФВ образуют довольно прочные (часто сравнимые с энергиями активации<sup>8,10</sup>) комплексы с  $\pi$ -донорными растворителями, существенно влияющими на реакционную способность трифенилвердазила.

Отметим, что для диоксана известны случаи образования комплекса состава 2:1, т.е. оба гетероатома могут принимать участие в образовании комплекса, однако, со слабыми

акцепторами диоксан образует комплексы только состава 1:1, что и наблюдается в нашем случае<sup>24</sup>. Теплота образования комплекса ТФВ с диоксаном не выше, чем с ТГФ, что, вероятно, связано со взаимным индуктивным влиянием гетероатомов<sup>25</sup>.

В спектрах ЭПР (РЭ-1301) ТФВ в изученных растворителях не наблюдается заметного изменения константы сверхтонкого расщепления  $a_N$ , что наблюдали, например, для дифенилпикрилгидразила<sup>26</sup>. Можно полагать, что, как и в случае  $N$ -окисных радикалов<sup>3</sup>, степень переноса заряда в комплексе невелика (в  $N$ -окисях  $< 0.1\%$ <sup>3</sup>), и комплексообразование обусловлено специфическими межмолекулярными силами (индукционными и дисперсионными).

Таким образом, небольшие изменения электронного строения трифенилвердазила, обусловленные  $\pi$ -комплексообразованием, могут оказывать существенное влияние на реакционную способность этого радикала.



## Литература

1. Х.Райхард, Растворители в органической химии, изд."Химия", Л., 1973; С.Г.Энтелис, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, изд."Химия", М., 1973.
2. Н.М.Эмануэль, Г.Е.Заиков, З.К.Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, изд."Наука", М., 1973.
3. А.Л.Бучаченко, О.П.Суханова, Усп.химии, 36, 475 (1967).
4. А.И.Прокофьев, С.П.Солодовников, Н.Н.Бубнов, Н.Г.Раджабов, Изв.АН СССР, сер.хим., 1969, 1664.
5. А.Л.Бучаченко, О.П.Суханова, Л.А.Калашникова, М.Б.Нейман, Кинетика и катализ, 6, 601 (1965).
6. J.C.McGrown, T.Powell, K.Raw, J.Chem.Soc., 1959, 3103.
7. J.S.Hagg, D.M.Lohmann, K.E.Rassell, Canad.J.Chem., 39, 1588 (1961).
8. В.Л.Антоновский, И.В.Верезин, ДАН СССР, 134, 621 (1960).
9. G.A.Russell, J.Amer.Chem.Soc., 80, 4987, 4997 (1958).
10. О.М.Полумбрик, Н.Г.Василькевич, Г.Ф.Дворко, Укр.хим.ж., 40, 1161 (1974).
11. О.М.Полумбрик, Е.И.Заика, Г.Ф.Дворко, Укр.хим.ж., 40, 963 (1974).
12. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Нефтехимия, 13, 719 (1973).
13. О.М.Полумбрик, Б.М.Ярмолюк, Е.И.Заика, ЖФХ, 49, 742 (1975).
14. А.К.Чирков, Р.О.Матевосян, Л.А.Переляева, Л.Л.Самарин, И.И.Гецова, Б.П.Мананников, Строение молекул и квантовая химия, изд."Наукова думка", Киев, 106 (1970).
15. J.C.Dearden, J.Chem.Soc., B, 1971, 2251.
16. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Нефтехимия, 14, 755 (1974).
17. R.Kuhn, H.Trischmann, Monatsh., 95, 457 (1964).
18. S.Beandet, Helv.Chim.Acta, 30, 1804 (1947).
19. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
20. О.М.Полумбрик, Б.М.Ярмолюк, Нефтехимия, 15, 306 (1975).

21. В.Л.Антоновский. Органические перекисные инициаторы, изд. "Химия", М., 314 (1972).
22. W.E.Cass, J.Amer.Chem.Soc., 72, 4915 (1950).
23. В.Л.Антоновский, Л.Д.Безбородова, ЖФХ, 42, 351(1968).
24. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм. Донорно-акцепторная связь, изд. "Химия", М., 354 (1973).
25. И.П.Ромм, Е.Н.Гурьянова, ЖОХ, 38, 1927 (1968).
26. B.Turcsanyi, G.Kosterezutz, F.Tudos, Magyar.Kem.folyoirat, 73, 111 (1968).

# КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ УКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИНДУКЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НЕКОТО- РЫХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ВОДНОМ МЕТАНОЛЕ

Т.Ю.Юриадо, В.А.Пальм

Кафедра органической химии, Тартуский государст-  
венный университет, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 15 июня 1975 г.

Потенциометрическим титрованием определены константы диссоциации ряда замещенных уксусных кислот в 25% и 50% (по объему) водном метаноле. Полученные результаты использованы для вычисления индукционной проводимости некоторых алициклических систем.

Одной из актуальных проблем при исследовании индукционного влияния заместителей остается изучение проводимости алициклических фрагментов. Последняя характеризуется трансмиссионным фактором  $Z^*_{\text{цикл}}$ , который вычисляется по формуле (I) <sup>1</sup>:

$$Z^*_{\text{цикл}} = \frac{\rho^*_{X-\text{цикл}-Y}}{\rho^*_{XY}}, \quad (I)$$

где значения  $\rho^*_{X-\text{цикл}-Y}$  и  $\rho^*_{XY}$  определены для идентичных реакций в идентичных условиях.

Отсутствие данных для вычисления  $\rho^*_{XY}$  реакционной серии диссоциации карбоновых кислот в водном метаноле вызвало необходимость определения  $pK_a$  замещенных уксусных кислот в этой среде.

## Экспериментальная часть.

Замещенные уксусные кислоты синтезированы и очищены в Лаборатории химической кинетики и катализа ТГУ и обладали следующими характеристиками:

$\text{PhCH}_2\text{COOH}$	: т.пл. $76,4 - 76,7^\circ\text{C}$ ;
$\text{HOCH}_2\text{COOH}$	: т.пл. $74 - 76^\circ\text{C}$ ;
$\text{BrCH}_2\text{COOH}$	: т.пл. $49,0^\circ\text{C}$ ;
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	: т.пл. $62,5^\circ\text{C}$ ;
$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	: $d_4^{20} = 1,5668$ ;
$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	: т.пл. $57,5^\circ\text{C}$ .

Кроме того использовались: уксусная кислота марки "хч", метанол, очищенный по стандартной методике<sup>2</sup>, КОН и KCl марки "хч". При титровании использовали 0,01 м растворы кислот и 0,1 м раствор КОН.

Потенциометрическое титрование проводили при помощи лабораторного pH-метра-милливольтметра ЛПМ-60М с датчиком ДЛ-ОИМ, который имел электродную систему Н.04Г.53. с электродами ЭСЛ-4П-04 и 5МЗ.5И2.0ИИсп. Константы диссоциации измерялись при  $25^\circ\text{C}$  в 25% и 50% (по объему) метаноле.

По известным причинам<sup>3,4</sup> не удавалось определение  $\text{pK}_a$  для трихлоруксусной кислоты в 25% метаноле.

Средние результаты 2-4 измерений приведены в таблице I.

Таблица I.

Кислота	$\text{pK}_a$	
	в 25% метаноле	в 50% метаноле
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$5,02 \pm 0,03$	$5,69 \pm 0,03$
$\text{PhCH}_2\text{COOH}$	$4,68 \pm 0,04$	$5,44 \pm 0,04$
$\text{HOCH}_2\text{COOH}$	$4,16 \pm 0,03$	$4,78 \pm 0,06$
$\text{BrCH}_2\text{COOH}$	$3,27 \pm 0,05$	$3,90 \pm 0,05$
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$3,27 \pm 0,04$	—
$\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,73 \pm 0,05$	$2,31 \pm 0,04$
$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	—	$1,70 \pm 0,06$



## Обработка данных.

Для обработки найденных  $pK_a$  использовали индукционные постоянные заместителей  $\sigma^*$ , вычисленные из данных констант диссоциации замещенных уксусных кислот в воде.

Строгая процедура требовала бы регрессионную обработку с использованием постоянных  $\sigma_X^*$ , вычисленных Тафтом<sup>5</sup> из данных для щелочного и кислотного гидролиза сложных эфиров  $XCOOR$ . Такие значения  $\sigma_X^*$  известны только для трех заместителей, относящихся к числу "электроотрицательных" ( $C_6H_5$ ,  $COCH_3$  и  $COOCH_3$ ). Также отсутствуют данные для достаточного числа сложных эфиров типа  $XCH_2COOR$ . Поэтому возникает необходимость выбрать для определения значений  $\sigma_X^*$  другую реакционную серию, в случае которой имелись бы данные для достаточного числа разных электроотрицательных заместителей, одинаково удаленных от реакционного центра. В качестве такой серии использованы  $pK_a(H_2O)$  для замещенных уксусных кислот  $XCH_2COOH$ <sup>1</sup> (в общем случае  $X_nCH_{(3-n)}COOH$ ). Однако в книге<sup>1</sup> при перестандартизации значений  $\sigma_X^*$  было постулировано универсальное постоянство индукционного трансмиссионного фактора метиленового звена  $\rho_{(CH_2)}^* = 0,388$ . Такой подход приводит к некоторому изменению масштаба  $\sigma^*$ , по сравнению с оригинальными значениями констант Тафта, вычисленными используя величину  $\rho_{(CH_2)}^* = 0,360$ . Такое изменение масштаба  $\sigma_X^*$  при выборе новой стандартной серии нежелательно, поскольку это может служить дополнительной причиной несопоставимости значений  $\rho^*$ , вычисленных с использованием разных шкал  $\sigma^*$ . Более того, так как в настоящее время можно считать установленным, что универсальное значение  $\rho_{(CH_2)}^*$  в действительности отсутствует<sup>6,7</sup>, необоснованным является также упомянутое изменение масштаба шкалы  $\sigma_X^*$ .

Корректная перестандартизация величин  $\sigma_X^*$  с сохранением их масштаба требует корреляции значений  $\sigma_X^*$ , вычисленных из данных для сложных эфиров  $XCOOR$ , со значениями  $pK_a(H_2O)$  для кислот  $XCH_2COOH$  (для кислот  $XCOOH$  отсутствуют необходимые данные). Исходя из получаемого регрессионного уравнения,

можно вычислять новые значения  $\delta_X^*$  для других заместителей.

Поскольку значение  $pK_a^{250}(H_2O)$  для  $CH_3OOCCH_2COOH$  неизвестно, то для калибровки масштаба  $\delta_X^*$  остаются лишь две точки ( $C_6H_5$  и  $COCH_3$ ), охватывающие недостаточно широкий промежуток изменения  $\delta_X^*$ . Поэтому целесообразно добавить еще точку для  $Cl$ , вычислив значение  $\delta_{Cl}^*$  из соответствующей величины  $\delta_{CH_2Cl}^*$  с использованием величины  $Z_{(CH_2)}^* = 0,360$ . При этом, конечно, вводится некая дополнительная неточность, связанная с тем, что в качестве стандартного заместителя в обоих случаях избран  $CH_3$ . В принципе нужно было бы брать  $H$  и  $CH_3$  или  $CH_3$  и  $C_2H_5$ , соответственно, что однако представляется неоправданным (особенно первый вариант) в свете разных значений  $Z_{CH_2}^*$  для электроотрицательных заместителей, с одной стороны, и атома водорода и алкильных групп, с другой стороны. Кроме того, вводится дополнительная погрешность, обусловленная некоторой неизбежной неопределенностью значения  $Z_{(CH_2)}^* = 0,360$  для оригинальной шкалы  $\delta_X^*$ .

Использованные для расчета оригинальные значения  $\delta_X^*$  и  $pK_a^{250}(H_2O)$  кислот  $XCH_2COOH$  приведены в таблице 2. Зависимость между этими величинами имеет следующий вид:

$$\delta_X^* = (7,383 \pm 0,201) - (1,579 \pm 0,055)pK_a \quad (2)$$

$$s = 0,058, \quad r = 0,9993$$

Значения  $\delta_X^*$ , вычисленные согласно уравнению (2), приведены в таблице 2. Все остальные линейные регрессии осуществлены с использованием этих величин, за исключением точек для заместителя  $COOCH_3$ , для которого принималось оригинальное значение  $\delta_X^*$ . Параметры этих зависимостей приведены в таблице 3.

#### Обсуждение результатов.

Как видно из таблицы 3, величина  $\rho^*$  для серии алифатических кислот не изменяется при переходе из водной среды к водным растворам метанола. Для замещенных алициклических кислот же при этом происходит заметный рост эффективного

Таблица 2

Значения  $\delta^*$  и величины  $\rho K_{a(H_2O)}^{25^0}$  для заме-  
щенных уксусных кислот.

Замести- тель $X_n$	$\rho K_{a(H_2O)}^{25^0}$ $X_nCH(3-n)COOH$	$\delta^*$	
		по Табл. 5	из уравнения (2)
H	4,75 <sup>8</sup>	(0,49)	-0,12
F	2,66 <sup>9</sup>	-	3,23
Cl	2,84 <sup>10</sup>	2,92 <sup>a)</sup>	2,90
Cl <sub>2</sub>	1,26 <sup>11</sup>	-	5,39
Br	2,90 <sup>12</sup>	-	2,80
I	3,18 <sup>12</sup>	-	2,36
OPh	3,18 <sup>13</sup>	-	2,36
OSn <sub>3</sub>	3,57 <sup>14</sup>	-	1,74
OH	3,83 <sup>10</sup>	-	1,33
COCH <sub>3</sub>	3,60 <sup>15,6)</sup>	1,65	1,70
COOCH <sub>3</sub>	-	2,00	-
NHCOCH <sub>3</sub>	3,67 <sup>16</sup>	-	1,59
OH=CH <sub>2</sub>	4,24 <sup>17</sup>	-	0,69
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,31 <sup>18</sup>	0,600	0,58
SH	2,47 <sup>19</sup>	-	3,48
CONH <sub>2</sub>	3,64 <sup>20</sup>	-	1,63
ONO <sub>2</sub>	2,26 <sup>21</sup>	-	3,81
SH	3,75 <sup>22</sup>	-	1,49

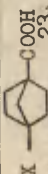

a) Вычислено из  $\delta_{CH_2Cl}^* = 1,05$ ;  $\delta_{Cl}^* = 1,05/0,360$ ;

б) при 18°.

значения  $\rho^*$ , обнаруженные Уэллкоксом и Лэуном<sup>23</sup>. Следова-  
тельно, от растворителя зависит также величина  $Z^*$  прил. вы-  
численная согласно уравнению (1). Соответствующие данные  
приведены в таблице 4, причем при пересчете величины  $\rho^*$  для  
кислот  $XCH_2COOH$  в величину  $\rho^*$  для кислот  $XCOOH$  использова-  
но значение  $Z_{(CH_2)}^* = 0,390^I$ . Среднее для трех рассматривае-  
мых сред значение  $\rho_{(XCOOH)}^* = -1,59$ .

Таблица 3

Параметры регрессий согласно уравнению  $pK_a(X) = pK_a^0 + \rho^* \sigma^*$  для некоторых серий кислот при 25°C. Через MeOH(25) и MeOH(50) обозначены 25 и 50 (объемн.)% водные растворы метанола, а  $\rho$ ,  $\rho^*$  и  $\tau$  — число точек, стандартное отклонение и корреляционный коэффициент соответственно.



Серия кислот и среда	$pK_a^0$	$-\rho^*$	$\rho$	$\tau$	$\rho$ и подборка заместителей
$X-CH_2(3-n)-COOH$ $H_2O^a$	(4,67)	(0,633)	—	—	—
MeOH(25)	$4,975 \pm 0,025$	$0,600 \pm 0,009$	0,039	0,9995	6; H, Cl, Br, OH, $C_6H_5$ , $Cl_2$
MeOH(50)	$5,672 \pm 0,057$	$0,626 \pm 0,020$	0,089	0,9984	5; H, Br, OH, $C_6H_5$ , $Cl_2$
 (данные из 23) $H_2O$	$4,848 \pm 0,014$	$0,179 \pm 0,006$	0,016	0,9989	4; H, Br, $COOCH_3$ , CN
MeOH(25)	$5,368 \pm 0,008$	$0,201 \pm 0,003$	0,009	0,9997	4; те же
MeOH(50)	$6,015 \pm 0,006$	$0,224 \pm 0,002$	0,006	0,9998	4; те же
 (данные из 23) $H_2O$	$5,064 \pm 0,014$	$0,153 \pm 0,006$	0,016	0,9985	4; те же
MeOH(25)	$5,591 \pm 0,010$	$0,170 \pm 0,004$	0,011	0,9994	4; те же
MeOH(50)	$6,242 \pm 0,012$	$0,192 \pm 0,005$	0,013	0,9993	4; те же

$a$  Значения  $pK_a$  и  $\rho^*$  вычислены из параметров уравнения (2).



Таблица 4

Экспериментальные значения  $Z^*_{\text{цикл}}$  и соответствующие величины, вычисленные согласно уравнению (3), для 1,4-бицикло-[2,2,1]-гептановой и 1,4-бицикло-[2,2,2]-октановой систем.

Цикл	Среда	$Z^*_{\text{цикл}}$	
		эксперимент. (уравн. (1))	уравн. (3)
	H <sub>2</sub> O	0,113	0,111
	MeOH(25)	0,124	
	MeOH(50)	0,141	
	H <sub>2</sub> O	0,096	0,077
	MeOH(25)	0,107	
	MeOH(50)	0,121	

Используя это же значение  $Z^*_{\text{CH}_2}$ , можно вычислить величины  $Z^*_{\text{цикл}}$ , предполагая, что индукционное влияние передается аддитивно по всем углеродным цепям, согласно формуле

$$Z^*_{\text{цикл(выч.)}} = \sum_i Z^*_{\text{CH}_2} n_i \quad (3)$$

где  $i$  — индекс углеродной цепи и  $n_i$  — число атомов углерода в  $i$ -ой цепи. Вычисленные величины также приведены в таблице 4.

Как видно, в случае 1,4-бицикло-[2,2,1]-гептановой системы в воде экспериментальное и вычисленное значения  $Z^*_{\text{цикл}}$  весьма близки. В остальных случаях экспериментальные значения значимо больше вычисленных.

Поскольку ни одна существующая модель индукционного влияния не позволяет количественно объяснить наблюдаемые зависимости величин  $Z^*_{\text{цикл}}$  от характера цикла, растворителя и реакционной серии (если не прибегнуть к введению дополнительных постулатов и эмпирических постоянных), то дальнейшее обобщение данных таблицы 4 представляется в рамках настоя-

щей работы нецелесообразным.

Вторая проблема, представляющая интерес, касается аддитивности индукционного влияния атомов галогена, связанных с одним и тем же атомом углерода. Примем, что и в 50% метаноле значение  $pK_a$  хлоруксусной кислоты не отличается от таковой для бромуксусной кислоты, что позволяет рассмотреть в этой среде данные для моно-, ди- и трихлорзамещенных производных. Соответствующие значения  $\Delta pK_a(Cl_n) = pK_a^0 - pK_a(Cl_n)$  равны 1,79, 3,38 и 3,99 для  $n = 1, 2$  и 3, соответственно, что отвечает отношениям 1:1,89:2,23 и явно свидетельствует об отсутствии аддитивности. Исходя из величины  $pK_a$  для трихлоруксусной кислоты в 50% метаноле, величина  $\delta^*(Cl_3) = 6,35$ . Если считать приближенно правомочным<sup>а</sup> присвоение заместителю  $CCl_3$  определенного значения  $\delta^*$ , то, с учетом  $z^*(CH_3) = 0,39$ , получим  $\delta^*(CCl_3) = 2,48$ , что близко к величине 2,55, приводимой Тафтом<sup>5</sup>.

#### Л и т е р а т у р а .

1. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967.
2. Ю.К.Юрьев, Практические работы по органической химии, вып. II, Изд. МГУ, М., 1957.
3. В.Ф.Одяков, Реакц.способн.орган.соедин., 3, вып. I(7), 36 (1966).
4. В.А.Пальм, Т.Юрмадо, Реакц.способн.орган.соедин., 7, вып. 2(24), 449 (1970).
5. R.W.Taft, Jr., Steric Effects in Organic Chemistry, M. Newman (ed.), Chapt. 13, Wiley, N.Y., 1956.
6. С.В.Богатков, Е.Я.Борисова, Г.Р.Калинина, Т.Д.Соколова, Реакц.способн.орган.соедин., 5, вып. 3(I7), 793 (1968).
7. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 9, вып. I(39), 99 (1974).
8. H.S.Harned, R.W.Ehlers, J.Am. Chem.Soc., 54, 1350 (1932).

---

а) Имеется в виду неопределенность, вносимая зависимостью  $z^*(CH_2)$  от характера реакционной серии.

9. A.L.Henne, C.J.Fox, J.Am.Chem.Soc., 76, 479 (1954).
10. R.P.Bell, A.T.Kuhn, Trans. Faraday Soc., 59, 1789 (1963).
11. M.Randall, C.F.Fainley, Chem.Rev., 4, 291 (1927).
12. D.J.G.Ives, J.H.Pryor, J.Chem.Soc., 1955, 2104.
13. D.J.Pasto, R.Kent, J.Org.Chem., 30, 2684 (1965).
14. K.Bowden, M.Hardy, D.C.Parkin, Can.J.Chem., 46, 2929 (1968).
15. H.M.Dawson, W.Lawson, J.Chem.Soc., 1929, 1217.
16. E.J.King, G.W.King, J.Am.Chem.Soc., 78, 1089 (1956).
17. M.Kilpatrick, J.G.Morse, J.Am.Chem.Soc., 75, 1854 (1953).
18. M.Duboux, D.Tsamadas, Helv.Chim.Acta, 7, 855 (1924).
19. B.Saxton, L.S.Darken, J.Am.Chem.Soc., 62, 846 (1940).
20. G.H.Jeffery, A.I.Vogel, J.Chem.Soc., 1934, 1101.
21. K.McCallum and W.Emmons, J.Crg.Chem., 21, 367 (1956).
22. M.Merle, G.Douheret, and M.L.Dondon, Bull.Soc.Chim., France, 1966, 159.
23. C.F.Wilcox, C.Leung, J.Am.Chem.Soc., 90, 336 (1968).

# ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИСЛОТНОСТИ КАРБОКИСЛОТ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ $\varphi$ -ПОСТОЯННЫХ. III. МАЛО- НОНИТРИЛЫ.

А.И.Тальвжк, А.Э.Пихл, Х.Р.-Ю.Тимотхеус  
А.В.Оса, Я.Я.Вийра, В.Г.Тимотхеус

Кафедра органической химии, Тартуский государствен-  
ный университет, гор.Тарту, Эст. ССР

Поступило 21 июня 1975 г.

Определены значения  $pK_a$  малононитрила (I), метил-(II), этил-(III), изо-пропил-(IV), изобутил, (циклогексилметил)-, бензил- и п-нитробензилмало-нонитрила. Для I-IV определены также константы скорости ионизации под действием воды. Значения  $pK_a$  и  $\log k$  коррелированы с привлечением индукционных (принимая  $\sigma^* = 0$  для всех алкильных заместителей), стерических и  $\varphi$ -констант. Найденные значения соответствующих факторов чувствительностей практически равны для термодинамической и кинетической кислотностей.

Согласно интерпретации кислотности карбокислот, предложенной в работе<sup>I</sup>, можно ожидать зависимости фактора чувствительности к  $E_s^+$ -константам заместителей от пространственного строения самой сопряженной группы. Поскольку наименьшие пространственные требования характерны для цианогруппы, предельно низкое значение чувствительности должно быть свой-



ственно цианокарбоксилатам. К сожалению, кислотность простых нитрилов слишком низка<sup>2</sup> для точного определения  $pK_a$ . Поэтому, для проверки сделанного предположения была избрана реакционная серия диссоциации малононитрилов, значения  $pK_a$  которых находятся в области шкалы  $pH$ <sup>3</sup>. С другой стороны, можно ожидать, что исследование скоростей ионизации малононитрилов дает дополнительную информацию об эффектах заместителей, влияющих на кинетическую кислотность карбоксилатов<sup>4</sup> с "продуктоподобным" строением<sup>3</sup> активированного состояния ионизации.

Найденные значения  $pK_a^0$  и  $\log k$  (см. таблицы I и 2), статистически скорректированные с учетом числа водородных атомов, способных к ионизации, т.е. значения величин  $pK_a' = pK_a^0 + n_H$  и  $\log k' = \log k - n_H$ , совместно с данными для трет-бутилмалонитрила<sup>3</sup>, были обработаны по уравнениям (1) и (2):

$$pK_a'(-\log k') = a_0 + a_1\varphi + a_2E'_s + a_3\Delta E'_s \quad (1)$$

$$pK_a' = a_1\varphi + a_2E'_s + a_3\Delta E'_s + a_4\sigma^* \quad (2)$$

Анализ значений  $pK_a$  проводили в трех вариантах: 1) для заместителей  $H, CH_3, C_2H_5$ ,  $iso-C_3H_7$  и трет- $C_4H_9$  по уравнению (1); 2) для всех алкильных заместителей по уравнению (1); 3) для всех заместителей по уравнению (2), приняв для п-нитробензила значение  $\sigma^*$  равным 0.49 (для п-нитрофенилуксусной кислоты  $pK_a = 3.87^5$ ;  $\rho^* = 1.81^6$ ). Значения  $\varphi$  и  $E'_s$  — констант п-нитробензила принимались равными соответствующим константам бензила (численные значения констант заместителей см. <sup>4</sup>).

Результаты многопараметрового регрессионного анализа (таблица 3) показывают независимость значений регрессионных коэффициентов от использованного набора заместителей. Однако, значение возможных ошибок всех значений  $pK_a$  и  $\log k$  (в отличие от данных; рассмотренных ранее<sup>1,4</sup>) дает возможность установить средние пределы 99% вероятности порядка  $\pm 0.04$ , и предложенные соотношения нельзя считать адекватными.

Знаки факторов чувствительностей согласуются с результатами работ<sup>1,4</sup> за исключением  $\varphi$ -взаимодействия, которое в

Таблица I

Значения  $\rho\kappa_a^0$  и спектральные характеристики малонитрилов  $\text{RCH}(\text{CN})_2$  при рабочих длинах волн  $\lambda$  25°C. Указаны средние ошибки, и число определений.

R в $\text{RCH}(\text{CN})_2$	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon_A$ по методу		$\rho\kappa_a^0$ по методу		n
		A	B	A	B	
H	225	22600 $\pm$ 200	21900 $\pm$ 100	11,33 $\pm$ 0,01	11,35 $\pm$ 0,01	18
$\text{CH}_3$	237,5	20400 $\pm$ 200	20400 $\pm$ 100	12,77 $\pm$ 0,01	12,74 $\pm$ 0,01	26
$\text{C}_2\text{H}_5$	237,5	19200 $\pm$ 200	19200 $\pm$ 200	12,82 $\pm$ 0,02	12,81 $\pm$ 0,02	18
$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$	238 <sup>a</sup>	17300 $\pm$ 200	16600 $\pm$ 100	12,98 $\pm$ 0,01	12,91 $\pm$ 0,01	32
$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$	238	19400 $\pm$ 100	19400 $\pm$ 200	12,18 $\pm$ 0,01	12,14 $\pm$ 0,01	34
цикло- $\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{CH}_2$	238	20200 $\pm$ 100	19900 $\pm$ 100	12,24 $\pm$ 0,01	12,24 $\pm$ 0,01	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	232	15700 $\pm$ 200	15100 $\pm$ 100	11,63 $\pm$ 0,01	11,59 $\pm$ 0,01	21
$\text{H}-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	232	19700 $\pm$ 100	18700 $\pm$ 100	10,82 $\pm$ 0,01	10,78 $\pm$ 0,01	26

<sup>a</sup> Максимум поглощения аниона находится при 225 nm.

Таблица 2

Значения  $\log k$  ионизации малонитрилов  $\text{RCH}(\text{CN})_2$  водой при  $25^\circ\text{C}$  и  $I = 0,10$  М. Указаны средние ошибки,  $n$  — число определений.

$\text{R}$ в $\text{RCH}(\text{CN})_2$	$10^3 C_{\text{м.н.}} (\text{M})$	$C_{\text{Br}_2} (\text{M})$	$10^4 C_{\text{HCl}} (\text{M})$	$-\log k$ (сек $^{-1}$ )	$n$
H	$\geq 1,5$	0,01–0,20	I–50	$1,56 \pm 0,01^a$	4
$\text{CH}_3$	$\geq 1,5$	0,05–0,33	I–70	$3,06 \pm 0,01$	13
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\geq 0,8$	0,10–0,37	I–10	$3,09 \pm 0,01$	13
$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$	$\geq 0,6$	0,20–0,37	I–10	$3,10 \pm 0,01$	13

<sup>a</sup> Литературные значения  $k$  (сек $^{-1}$ ):  $2,86 \cdot 10^{-2}$  и  $2,6 \cdot 10^{-2}$  по данным 3,2.

Таблица 3

Результаты многопараметрового регрессионного анализа кислотности малонитрилов. Указаны средние ошибки,  $n$  — число статистических степеней свободы.

Вариант Пара- метр	$\text{pK}'_a$			$-\log k'$
	(1)	(2)	(3)	
$a_0$	$11,72 \pm 0,11$	$11,72 \pm 0,10$	—	$1,88 \pm 0,09$
$a_1$	$0,18 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,04$
$a_2$	$-0,35 \pm 0,07$	$-0,35 \pm 0,06$	$-0,36 \pm 0,05$	$-0,32 \pm 0,05$
$a_3$	—	$1,04 \pm 0,10$	$1,05 \pm 0,09$	—
$a_4$	—	—	$-3,36 \pm 0,18$	—
$r$	0,989	0,999	0,997	0,994
$s$	0,12	0,10	0,09	0,09
$n$	2	3	4	2

данном случае уменьшает кислотность. Абсолютное значение фактора чувствительности к  $E'_s$ -константам заместителей (0,35) существенно ниже значений этой величины для других карбоксилот с двумя активирующими группами (от 1,56 до 3,55<sup>1</sup>). Абсолютное же значение  $\rho^*$  (3,36), которое достаточно надежно даже с учетом известной<sup>6</sup> неопределенности  $\sigma^*$ -константы п-нитробензила, значительно выше соответствующей величины для диссоциации динитроалканов (2,29<sup>1</sup>).

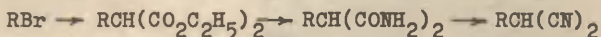
Сравнение значений факторов чувствительностей для кинетической и термодинамической кислотностей показывает, что активированное состояние реакции ионизации действительно очень продуктоподобно, как предложено Гиббертом и др.<sup>3</sup>. Более того, в пределах их погрешностей соответствующие значения совпадают.

При анализе полученных результатов, вопреки хорошей приложимости использованной корреляционной схемы, возникает проблема интерпретации знака слагаемого  $\varphi$ -взаимодействия и учета влияния неуглеводородных заместителей.

Проблема неуглеводородных заместителей поднимается при рассмотрении значений  $pK_a$  броммалонитрила (7,8)<sup>7</sup> и цианоформа (-5,1)<sup>8</sup>, которые оба, по логике работы<sup>1</sup>, должны отклоняться от уравнения (2) в сторону большей кислотности. Это справедливо только для цианоформа, а для броммалонитрила наблюдается отклонение значения  $pK_a$  на 2 единицы в обратную сторону, если использовать значения коэффициентов чувствительностей из табл.3 и констант заместителей из<sup>1</sup>. Такое существенное отклонение вряд ли объясняется погрешностями коэффициентов чувствительностей, а, скорее всего, выявляет неоднородность шкалы  $E'_s$ .

#### Экспериментальная часть.

Малонитрилы были синтезированы по следующей общей схеме:



Они были повторно очищены до постоянной температуры плавления



ния (или кипения) и исчезновения погашения при 1735 и 1200 см<sup>-1</sup>. Спектральные измерения проводили на приборе Спектро-мом 2000 и элементарный анализ при помощи автоматического анализатора мод. II02 фирмы Карло Эрба.

Малононитрил сублимировали при 40° (1 мм), т.пл. 32,1°. Найдено: С 54,15; Н 3,71; N 42,15; вычислено для C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: С 54,54; Н 3,05; N 42,40.

Метилмалононитрил перекристаллизовали из гептана и сублимировали при 40° (1 мм), т.пл. 26,0°. Найдено: С 59,03; Н 4,93; N 35,03; вычислено для C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: С 59,99; Н 5,03; N 34,99.

Этилмалононитрил перегоняли, собирая фракцию 80-85° (12 мм); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4156; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9512. Найдено: С 62,76; Н 6,19; N 30,80; вычислено для C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>: С 63,81; Н 6,43; N 29,76.

изо-Пропилмалононитрил перегоняли, собирая фракцию 85-90° (10 мм); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4191; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9501. Найдено: С 66,07; Н 7,48; N 26,79; вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>: С 66,64; Н 7,46; N 25,90.

изо-Бутилмалононитрил перегоняли, собирая фракцию 80-85° (7 мм); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4250; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9122. Найдено: С 67,94; Н 8,22; N 23,84; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>: С 68,82; Н 8,25; N 22,94.

(Циклогексилметил)малононитрил сублимировали при 50° (1 мм), т.пл. 33,0±0,5°. Найдено: С 72,53; Н 8,44; N 17,24; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>: С 74,04; Н 8,70; N 17,27.

Бензилмалононитрил сублимировали при 140° (2 мм), т.пл. 93,0°. Найдено: С 76,63; Н 5,07; N 17,79; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>: С 76,90; Н 5,16; N 17,94.

n-Нитробензилмалононитрил перекристаллизовали сперва из бензола, добавив гептан, а потом повторно из смеси дихлорэтана и гептана, т.пл. 165,0±0,2°. Титрование гидролиза показало содержание основного компонента 99,8±0,5%. Найдено: С 59,59; Н 3,55; N 21,47; O 16,34; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: С 59,70; Н 9,51; N 20,88; O 15,89.

Во всех экспериментах использовался бидистиллят. Испол-зованный препарат глицина представлял продукт для хромато-графии фирмы Реанал, остальные реактивы были марки "хч".

NaCl и KBr высушивались перед употреблением.

Для малонитрила, значение  $pK_a$  которого принимается<sup>3</sup> равным 11,19, было проверено несколько методик определения  $pK_a$ . Стандартная методика потенциометрического титрования приводила к значениям, для которых наблюдалась тенденция некоторого повышения с ростом pH раствора. При этом, обратное титрование показало, что реакция диссоциации заметно необратима. Только после уменьшения продолжительности титрования было получено значение  $pK_a = 11,39 \pm 0,01$  (восемь титрований при  $I = 0,01$  М). При этом, среднее отклонение для одного титрования было порядка 0,02 и наблюдалась обратимость в конечной точке титрования более 80%. Поскольку результаты, полученные по методике Хашимото и др.<sup>9</sup> также оказались зависимыми от времени, в качестве стандартной для всех малонитрилов была принята методика, описанная Гиббертом, Лонгом и Валтерсом<sup>3</sup>. Измерения проводили в буферных растворах при 25,0° и ионной силе  $I = 0,10$  М. При рабочей длине волны ( $\lambda_{\text{макс. аниона}}$ ) коэффициент погашения малонитрила был пренебрежимо мал во всех случаях за исключением п-нитробензилмалонитрила ( $\epsilon$  2300 см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>). Измерения проводили на спектрофотометре Перкин Элмер 402. Значения pH всех буферных растворов проверяли при помощи pH-метра ЛПМ-60М, стандартизированного по стандартным растворам тартрата и буры, а также по раствору гидрооксида кальция, приготовленному по методике Бейтса<sup>10</sup>. Экспериментальные данные были приведены к нулевой ионной силе по Дебай-Хюккелю и обработаны по методу наименьших квадратов для одновременного определения значений коэффициента погашения аниона и термодинамической константы диссоциации  $K_a^0$  (метод А). Обычный метод, основанный на определении коэффициента погашения аниона при  $pH \gg pK_a$  (метод Б), приводил к несколько отличающимся значениям  $pK_a^0$  (см. табл. I), частично, из-за недостаточно высоких значений pH ( $pH \leq pK_a + 1,2$ ). При обсуждении были использованы результаты первого метода.

Скорости водно-каталитического бромирования малонитрилов были измерены при 25,0° с использованием кондуктометрической методики. Все реакции проводили в условиях избытка брома при ионной силе раствора 0,1 М (NaCl или KBr). Не-

большое количество (около 0,15 г) водного или спиртового раствора малонитрила вводили при помощи калиброванного шприца в реакционную смесь (15,0 мл), помещенную в термостатированную кондуктометрическую ячейку. Амплитуда колебания температуры ячейки была доведена до  $\pm 0,01^\circ$  путем применения синхронизированного перегрева контактного термометра ультра-термостата<sup>II</sup>. Измерения сопротивления проводили начиная с момента смешивания растворов, применяя в качестве нуль-инструмента электронный процентметр ERCP -60<sup>I2</sup>. Зависимость  $dR/dt$  от  $R$  оказалась линейной до глубины превращения около 80% с наклоном, не зависящим от концентраций малонитрила, соляной кислоты и брома, только в определенных условиях. Для этих условий (см. табл.2) константы скорости ионизации первого порядка рассчитывались по " $\ln \dot{\varphi} - \tau$  - методу" Рудакова<sup>I3</sup>.

#### Литература.

1. А.И.Тальвик, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., II, 2(40), 285 (1974).
2. R.G.Pearson, R.L.Dillon, J.Am.Chem.Soc., 75, 2439 (1953).
3. F.Hibbert, F.A.Long, E.A.Walters, J.Am.Chem.Soc., 93, 2829 (1971).
4. А.И.Тальвик, Реакц.способн.орг.соедин., II, 4(42), 977 (1975).
5. J.F.J.Dippy, F.R.Williams, J.Chem.Soc., 1934, 161.
6. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Ленинград, 1967, гл.7.
7. F.Hibbert, F.A.Long, J.Am.Chem.Soc., 94, 2647 (1972).
8. R.Boyd, J.Am.Chem.Soc., 83, 4288 (1961).
9. F.Hashimoto, J.Tanaka, S.Nagakura, J.Molec. Spectroscopy, 10, 401 (1963).
10. Р.Бейтс, Определение рН. Теория и практика, Химия, Ленинград, 1968, гл.5.
11. Ю.Л.Халдна, ЖФХ, 35, 934 (1961).
12. А.Э.Резбен, ЖФХ, 37, 1644 (1963).
13. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, I, 177 (1960).

ПРОБЛЕМА КОЛИЧЕСТВЕННОГО УЧЕТА "ОРТО-ЭФФЕКТА" И  
ИНДУКЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АРОМАТИЧЕСКОГО ЯДРА.

В.М. Нуммерт

Тартуский государственный университет, ла-  
боратория химической кинетики и катализа,  
г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 18 июня 1975 г.

Исходя из данных щелочного и кислотного гидро-  
лиза о-замещенных фенилбензоатов разделены индук-  
ционное составляющее и вклад "орто-эффекта". Корре-  
ляция данных ряда реакционных серий для водной сре-  
ды согласно уравнению

$$\lg k = \rho_o^* \sigma^* + m \Delta^o + \text{const}$$

показала, что найденные чувствительности  $\rho_o^*$  о-  
заместителей к индукционному влиянию линейно зави-  
сят от величины  $\rho^o$ . Найдено, что исходя из урав-  
нения  $\rho_{o,m,p}^* = 1/z_c^* \rho^o (z_{o,m,p}^*)^{\text{внч}}$ , прививая  
 $1/z_c^* \rho^o = (\rho_{X-Y}^*)_{Ar}$  можно вычислить чувстви-  
тельность данной реакционной серии к индукционному влия-  
нию в случае о-, м- и п-заместителей, учитывая, что  
индукционное влияние передается только по связям  
( $z_c^* = 0,384$ ).

Ранее нами была изучена кинетика щелочного и кислотного  
гидролиза бензоатов с м- и п-замещенными фенилами и алифати-  
ческими заместителями в качестве спиртовой составляющей как  
с незаряженными так и с заряженными заместителями<sup>I-4</sup>. Обра-  
ботка полученных данных согласно основным положениям теории



Ингольда-Тафта<sup>5-7</sup> показала<sup>4</sup>, что единое значение фактора индукционной проводимости ( $\rho^* = 0,384$ ) приложимо как к насыщенным углеводородным так и к электроотрицательным заместителям, а также замещенным фенилам, если в случае заряженных заместителей предварительно учтена электростатическая поправка. Имея в виду "нормальность" указанной реакционной серии в смысле передачи индукционного влияния, мы поставили перед собой задачу исследовать также влияние о-заместителей в фенилзамещенных бензоатах, по аналогии с алифатическими соединениями, как это было сделано уже более двадцати лет тому назад Тафтом<sup>6,7</sup> при определении полярных констант  $\rho^*$  для о-замещенных фенилов. При этом Тафтом рассматривалась кинетика о-замещенных бензоатов с заместителями в ацильной части сложного эфира.

Результаты исследования кинетики щелочного и кислотного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$ , показали<sup>8,9</sup>, что при сопоставлении для замещенных фенилбензоатов величин  $\Delta \lg k = \lg(k_{OH}/k_H)$  ( $k_{OH}$  и  $k_H$  — константы скорости щелочного и кислотного гидролиза, соответственно) и  $\lg k_{OH}$  щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов, точки для о-заместителей укладываются на одну и ту же прямую с незаряженными м- и п-заместителями, если в случае последних использовать константы скорости, экстраполированные к чистой воде (наклон  $0,508 \pm 0,013$ ;  $r = 0,996$ ,  $s = 0,054$ ):

$$\frac{\Delta \lg(k_{OH}/k_H)_{\text{Бенз}}^{\text{м,п}}}{\Delta \lg(k_{OH})_{\text{м,п}}^{\text{Тоз}}} = \frac{\Delta \lg(k_{OH}/k_H)_{\text{Бенз}}^{\text{о}}}{\Delta \lg(k_{OH})_{\text{о}}^{\text{Тоз}}} \quad (1)$$

Здесь через Бенз и Тоз обозначены серии бензоатов и тозилатов, соответственно. Индексы м, п и о обозначают мета-, пара- и орто-замещенные производные.

При сопоставлении величин  $\lg k_{OH}$  для указанных двух реакционных серий, точки для м- и п-замещенных производных укладываются на одну и ту же прямую ( $r = 0,997$ ), а для о-замещенных производных — на другую, отдельную прямую ( $r = 0,966$ ). Такое положение, очевидно, обусловлено влиянием стерического фактора в случае щелочного гидролиза фенилбен-

зоатов, различающихся для о-производных от такового же для м- и п-производных. Предполагается, что в случае щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфонокислоты стерический эффект отсутствует, поскольку атом серы, подвергаемый атаке со стороны иона  $\text{OH}^-$ , достаточно удален от замещенного фенилового кольца.<sup>18</sup> Следовательно, если вместо  $\lg k_{\text{OH}}$  для серии бензоатов использовать разность  $\lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}})$ , влияние стерического фактора исключается.

Представляет интерес обсудить, какие факторы, кроме стерического, оказывают влияние на реакционную способность щелочного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов.

Имея в виду "нормальность" серии бензоатов в смысле передачи индукционного влияния, можно предположить, что величина индукционной составляющей (Р) вычисляется согласно следующему уравнению:

$$P = \rho_{X-Y}^* [(Z_C^*)^2 + (Z_C^*)^6] \sigma_X^* = 2,08 \cdot 0,150 \cdot \sigma_X^* \quad (2)$$

где  $\rho_{X-Y}^* = 2,08$  и  $Z_C^* = 0,384$  для алифатических заместителей<sup>4</sup>. Вычисленные таким образом величины Р и  $\Delta \lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) - P = \Delta^\circ$  для различных о-заместителей приведены в табл. I. На рис. I приведена зависимость величин  $\Delta^\circ$  от резонансных постоянных  $\sigma_R = \sigma_P^0 - Z_C^* \sigma_X^*$  I<sup>4</sup>. В целях сопоставления там же приведена аналогичная зависимость величин  $\Delta \lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) - P$  от  $\sigma_R$  для м- и п-заместителей. Между величинами  $\Delta^\circ$  и  $\sigma_R$  имеет место грубая корреляция, причем точка для 2-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> сильно отклоняется. В аналогичной зависимости точки для м- и п-замещенных производных образуют другую, отдельную прямую, наклон которой значительно превышает таковой для о-замещенных производных. С другой стороны, если в случае м- и п-заместителей типа -R резонансный фактор ускоряет реакцию, стабилизируя активированное состояние, то в случае всех о-производных величины  $\Delta \lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) - P = \Delta^\circ$  ниже нуля. Учитывая это, представляется неправомерным присвоение величинам  $\Delta^\circ$  смысла чисто резонансных составляющих.

В целях проверки, насколько приведенный подход оправдан в случае о-замещенных производных и насколько фактор  $\Delta^\circ$

Таблица I

Вычисленные величины  $\Delta \lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) - P = \Delta^\circ$ . Использовались  
данные при 50°C для водной среды 4, 8, 9.

Замес- титель X	$\lg k_{\text{OH}}$	$\lg k_{\text{H}}$	$\lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) X$	$\Delta \lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) =$ $= \lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) X -$ $-\lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) \text{H}$	$P = \sum X - \sum^{\circ} X^{\circ}$ $= 2,08 \cdot 0,150 \sum^{\circ} X^{\circ}$	$\Delta \lg(k_{\text{OH}}/k_{\text{H}}) -$ $- P = \Delta^\circ$
2-NO <sub>2</sub>	0,836	-5,588	6,424	0,986	1,00	-0,114
2-F	0,536	-5,418	5,954	0,516	0,965	-0,449
2-Cl	0,406	-5,574	5,980	0,542	0,836	-0,294
2-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	5,495	0,057	0,242	-0,185
2-CH <sub>3</sub>	-0,268	-5,470	5,202	0,236	0	-0,236

проявляется в случае других процессов, нами была предпринята корреляция данных для о-производных различных реакционных серий согласно следующему уравнению:

$$\lg k(pK) = \rho^* \sigma^* + m \Delta^o + \text{const} \quad (3)$$

Рассматривались реакционные серии, где для о-производных можно было предполагать отсутствие стерического влияния. Поскольку не исключено, что член  $\Delta^o$  включает также вклад отражающий влияние специфической сольватации о-замещенных производных, то использовались только данные для водных растворов, поскольку величины  $\Delta^o$  определены по данным для водной среды.

Рассматривались данные следующих реакционных серий:

1.  $pK_a$  диссоциации бензойных кислот,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
2.  $pK_a$  диссоциации фенолов,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $pK_a$  диссоциации ионов анилина,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\lg k$  щелочного гидролиза фенилтозилатов,  $15^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
5. То же,  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
6. То же,  $85^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Результаты корреляции данных для указанных реакционных серий, согласно уравнению (3), приведены в табл.2. Видно, что уравнение (3) соблюдается хорошо. Погрешности полученных величин относительно малы и корреляционный коэффициент во всех случаях превышает 0,990. Полученные значения  $\rho^o$  для всех рассмотренных реакционных серий линейно зависят от величин  $\rho^o$  для этих же реакционных серий (см. рис.2). Наклон этой зависимости равен 0,379 ( $\pm 0,021$ ), ( $r = 0,992$ ,  $s = 0,032$ ). Следовательно  $\rho_o^* = \rho_o^o = 0,379 \rho^o$ .

С другой стороны  $\rho_o^* = Z_o^* \rho^o$  и  $Z_o^* = \rho_o^* / \rho^o = 0,379$  характеризует передачу индукционного влияния из о-положения таким же образом как величины  $Z_m^*$  из м-положения (и  $Z_p^*$  из п-положения). Следует напомнить, что величина  $Z_m^*$  найдена исходя из соотношения

$$\sigma_m^o = Z_m^* \sigma_x^* + Z_m^R \sigma_R \quad (4)$$

где  $Z_m^*$  — проводимость индукционного влияния через м-фенильную систему,  $Z_m^* = 0,147^{14}$ .



Таблица 2

Корреляция данных  $\gamma_I$  согласно уравнению  $\gamma = \rho_0^* \delta_I^* + m \Delta_I^0 + \text{const.}$

№	Реакционная серия	$\gamma$	$\gamma_0(X=H)$	$\rho_0^*$	$m$	const	$r$	$s$
I	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Диссоциация бензой- ных кислот, $25^\circ\text{C}$ , $\text{H}_2\text{O}^{10}$ ( $X=2\text{-NO}_2, 2\text{-F}, 2\text{-Cl},$ $2\text{-CH}_3$ ) То же	pK  $\Delta pK$	4,17  	-0,400 ( $\pm 0,020$ ) 0,406 ( $\pm 0,021$ )	-2,74 ( $\pm 0,23$ ) 2,74 ( $\pm 0,25$ )	3,25 ( $\pm 0,08$ ) 0,915 ( $\pm 0,086$ )	0,999  0,999	0,056  0,059
2.	Диссоциация фенолов, $25^\circ\text{C}$ , $\text{H}_2\text{O}^{10}$ ( $X=2\text{-NO}_2,$ $2\text{-F}, 2\text{-Cl}, 2\text{-CH}_3$ ) То же	pK  $\Delta pK$	9,98  	-0,736 ( $\pm 0,016$ ) 0,739 ( $\pm 0,16$ )	-3,75 ( $\pm 0,18$ ) 3,74 ( $\pm 0,19$ )	9,39 ( $\pm 0,06$ ) 0,600 ( $\pm 0,07$ )	0,999  0,999	0,044  0,045
3.	Диссоциация монов эни- лина, $25^\circ\text{C}$ , $\text{H}_2\text{O}^{10}$ ( $X=2\text{-NO}_2,$ $2\text{-F}, 2\text{-Cl}, 2\text{-CH}_3, 2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ) То же	pK  $\Delta pK$	4,60  	-1,00 ( $\pm 0,13$ ) 1,00 ( $\pm 0,13$ )	-9,12 ( $\pm 1,47$ ) 9,12 ( $\pm 1,46$ )	2,35 ( $\pm 0,51$ ) 2,23 ( $\pm 0,51$ )	0,995  0,995	0,35  0,35

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9
4.	Щелочной гидролиз дегидроизматов, $15^{\circ}\text{C}$ , $\text{H}_2\text{O}$ II, I2 ( $\text{X}=\text{2-NO}_2, 2\text{-F}, 2\text{-Cl}, 2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ) То же	lgk $\Delta$ lgk	-4,38	0,772 ( $\pm 0,130$ ) 0,772 ( $\pm 0,130$ )	3,15 ( $\pm 1,07$ ) 3,15 ( $\pm 1,07$ )	-4,09 ( $\pm 0,412$ ) 0,23 ( $\pm 0,41$ )	0,987 0,987	0,267 0,267
5.	То же, $50^{\circ}\text{C}$ , $\text{H}_2\text{O}$ I3 ( $\text{X}=\text{2-NO}_2, 2\text{-F}, 2\text{-Cl}, 2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ) То же	lgk $\Delta$ lgk	-2,94	0,615 ( $\pm 0,051$ ) 0,617 ( $\pm 0,051$ )	2,53 ( $\pm 0,62$ ) 2,58 ( $\pm 0,62$ )	-2,76 ( $\pm 0,18$ ) 0,18 ( $\pm 0,19$ )	0,993 0,993	0,15 0,16
6.	То же, $85^{\circ}\text{C}$ , $\text{H}_2\text{O}$ II, I2 ( $\text{X}=\text{2-NO}_2, 2\text{-F}, 2\text{-Cl}, 2\text{-CH}_3, 2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ) То же	lgk $\Delta$ lgk	-1,78	0,544 ( $\pm 0,052$ ) 0,544 ( $\pm 0,052$ )	2,44 ( $\pm 0,64$ ) 2,44 ( $\pm 0,64$ )	-1,66 ( $\pm 0,19$ ) 0,12 ( $\pm 0,19$ )	0,991 0,991	0,16 0,16

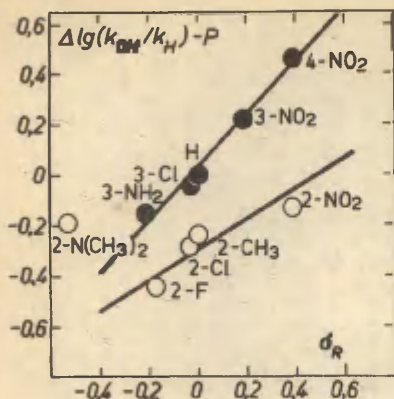


Рис. 1. Зависимость

$\Delta \lg(k_{OH}/k_H) - P$  от  $\sigma_R$

$$\sigma_R = \sigma_P^c - Z_P^* \sigma_X^* \quad 14,$$

$$P_{II} = Z_{II}^* \Delta \lg k_{XCH_2} \quad 4,$$

$$P_M = Z_M^* \Delta \lg k_{XCH_2},$$

$$P_O = \rho_{X-Y}^* Z_O^* \sigma_X^*.$$

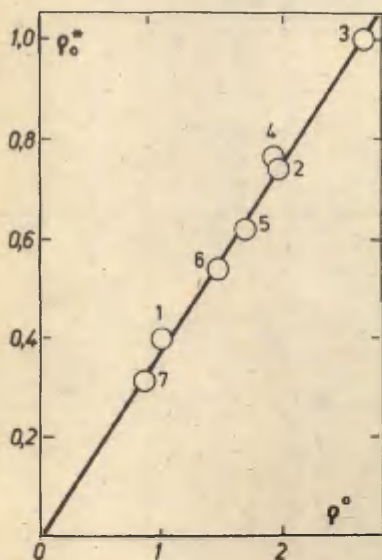


Рис. 2. Зависимость

$\rho_O^*$  от  $\rho^\circ$ . Нумера-

ция точек соответст-

вует реакционным се-

риям в табл. 2. Вели-

чины  $\rho^\circ$  взяты из ра-

бот 4, II, 13-15. Точка

7:  $\rho^\circ$  щелочного гид-

ролиза фенолбензоатов

при 50°C в  $H_2O^4$ ,  $\rho_O^*$

вычислено согласно

формуле (2).

В таком случае соотношение  $Z_M^* / Z_O^*$  должно в хорошем приближении характеризовать фактор затухания индукционной проводимости  $Z_C^*$  в ароматическом цикле:

$$Z_C^* = Z_M^* / Z_O^* = 0,147/0,379 = 0,388$$

Найденное значение индукционной проводимости  $Z_C^*$  в кольце бензола не отличается от таковых найденных как для алифатических карбоновых кислот<sup>14</sup> ( $Z_C^* = 0,388 \pm 0,015$ ), так и исходя из данных гидролиза бензоатов<sup>4</sup> ( $Z_C^* = 0,384 \pm 0,035$ ). Такой же результат получается при сопоставлении величин  $\rho K_{\text{мета}}$  и  $\rho K_{\text{орто}}$  бензойных кислот (см. рис.3). Видно, что сопоставление данных для м- и п-замещенных производных приводит к прямой, параллельной таковой для алифатических карбоновых кислот. Наклон  $0,346 \pm 0,026$ ,  $r = 0,978$ . Полученная зависимость между  $\rho K_{\text{мета}}$  и  $\rho K_{\text{орто}}$  может соблюдаться при условии, что отношение  $\rho_M^* / \rho_O^*$  приблизительно равно отношению между резонансными составляющими м-замещенных производных и орто-эффектами:

$$\rho_M^* / \rho_O^* \approx \Delta \rho K_R^M / \Delta^O$$

Предполагая наличие постоянного фактора индукционной проводимости для каждого углеродного атома в фенильном кольце, можно вычислить проводимости индукционного влияния через о-, м- и п-фениленовые системы и сравнить полученные величины со значениями  $Z_{O,M,P}^*$ , найденными при корреляции экспериментальных данных с  $\sigma_X^*$ .

$$(Z_O^*)_{\text{внч}} = (Z_C^*)^2 + (Z_C^*)^6 = 0,150; (Z_M^*)_{\text{внч}} = (Z_C^*)^3 + (Z_C^*)^5 = 0,064;$$

$$(Z_P^*)_{\text{внч}} = 2(Z_C^*)^4 = 0,043,$$

Величины  $(Z_{O,M,P}^*)_{\text{внч}}$  получены с использованием значения  $Z_C^* = 0,384$ , найденного исходя из данных для гидролиза бензоатов<sup>4</sup>. Видно, что  $Z_O^* = 0,379 \neq (Z_O^*)_{\text{внч}} = 0,150$ ,

$$Z_M^* = 0,147 \neq (Z_M^*)_{\text{внч}} = 0,064,$$

$$Z_P^* = 0,112 \neq (Z_P^*)_{\text{внч}} = 0,043.$$

Однако, в то же время соблюдается соотношение

$$\frac{Z_O^*}{(Z_O^*)_{\text{внч}}} = \frac{Z_M^*}{(Z_M^*)_{\text{внч}}} = \frac{Z_P^*}{(Z_P^*)_{\text{внч}}} \approx 2,55 \quad (5)$$



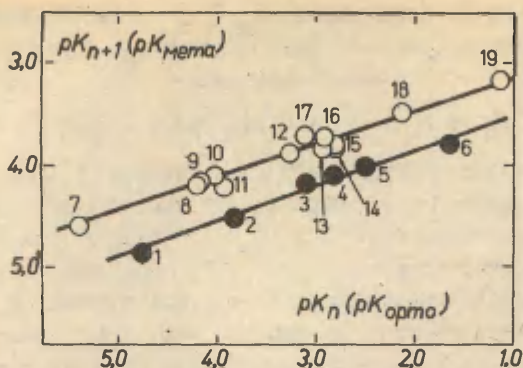


Рис. Зависимость  $pK_{n+1}$  ( $pK_{\text{мета}}$ ) от  $pK_n$  ( $pK_{\text{орто}}$ )  $H_2O$ ,  $25^\circ C$ . ● — алифатические карбоновые кислоты  $X(CH_2)_nCOOH$  ( $n = 1$ )<sup>14</sup>. 1. H, 2. OH, 3.  $CF_3$ , 4. Cl, 5. CN, 6.  $NO_2$ . ○ — м- и о-замещенные бензойные кислоты<sup>10,16,17</sup>. 7.  $COO^-$ , 8. H, 9. OEt, 10. OMe, 11. Me, 12. F, 13. Cl, 14. Br, 15. J, 16. COOH, 17. CN, 18.  $NO_2$ , 19.  $NMe_3^+$ .

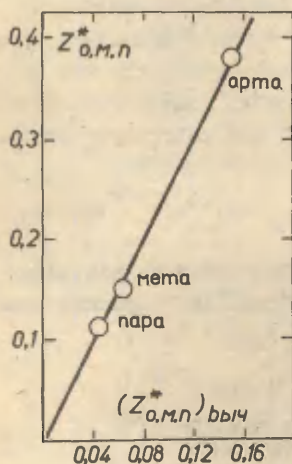


Рис. 4. Зависимость  $Z_{o,m,p}^*$  от  $(Z_{o,m,p}^*)_{\text{выч}}$ .

На рис.4 приведена зависимость  $z_{O,M,\Pi}^*$  от  $(z_{O,M,\Pi}^*)_{\text{выч}}$ . Наклон прямой равен 2,55. Если принять, что  $(z_{O}^*)_{\text{выч}} = (z_{C}^*)^2 = 0,147$  и  $(z_{M}^*)_{\text{выч}} = (z_{C}^*)^3 = 0,056$ , то соотношение (5) соблюдается вполне точно:

$$z_{O}^*/(z_{C}^*)^2 = 0,379/0,147 = 2,58; \quad z_{M}^*/(z_{C}^*)^3 = 0,147/0,056 = 2,62;$$

$$z_{\Pi}^*/(z_{C}^*)_{\text{выч}} = 0,112/0,043 = 2,60. \quad (6)$$

В таком случае  $z_{O}^* = 2,60(z_{C}^*)^2$ ;  $z_{M}^* = 2,60(z_{C}^*)^3$  и  $z_{\Pi}^* = 2,60(z_{C}^*)_{\text{выч}} = 2,60 \cdot 2(z_{C}^*)^4$ .

Фактор индукционной проводимости  $z_{C}^*$  может быть в таком случае выражен соотношением

$$z_{M}^*/z_{O}^* = 2,60(z_{C}^*)^3/2,60(z_{C}^*)^2 = z_{C}^* \quad (7)$$

Таким образом, умножая величину  $\rho^0$  на 2,60, можно вычислить чувствительность любой реакционной серии к индукционному влиянию в случае о-, м- и п-заместителей, предполагая, что индукционное влияние передается только по связям:

$$\rho_{O,M,\Pi}^* = 2,60 \rho^0 (z_{O,M,\Pi}^*)_{\text{выч}} \quad (8)$$

Бросается в глаза, что  $\rho_{O}^* = 0,379 \rho^0 = z_{C}^* \cdot \rho^0$ ,

$$\rho_{M}^* = 0,147 \rho^0 = (z_{C}^*)^2 \rho^0 \quad \text{и} \quad \rho_{\Pi}^* = 0,112 \rho^0 = 2(z_{C}^*)^3 \rho^0.$$

Учитывая, что  $2,60 = 1/0,385 = 1/z_{C}^*$ , получаем:

$$\begin{aligned} \rho_{O}^* &= z_{C}^* \rho^0 = 1/z_{C}^* \rho^0 (z_{C}^*)^2 \\ \rho_{M}^* &= (z_{C}^*)^2 \rho^0 = 1/z_{C}^* \rho^0 (z_{C}^*)^3 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\rho_{\Pi}^* = 2(z_{C}^*)^3 \rho^0 = 1/z_{C}^* \rho^0 2(z_{C}^*)^4$$

Видно, что обе части уравнений (9) тождественны. Следовательно, также уравнение (8) и уравнения (9) тождественны, а величина  $2,6 \cdot \rho^0 = 1/z_{C}^* \rho^0$  является гипотетической величиной  $(\rho_{X-Y})_{Ar}$ , т.е. эффективной чувствительностью по отношению

Для о- и м-фенильных систем игнорирована передача индукционного влияния через вторую углеродную цепочку.

к индукционному эффекту заместителей X для соединений типа X-Y в которых заместитель непосредственно связан с реакционным центром. Между величинами  $(\rho_{X-Y}^*)_{Ar}$  и  $\rho^0$  соблюдается зависимость

$$(\rho_{X-Y}^*)_{Ar} = 1/Z_c^* \rho^0 = 2,6 \rho^0 \quad (10)$$

Подчеркнем, что величины  $(\rho_{X-Y}^*)_{Ar}$  в общем случае не равны значениям  $\rho_{X-Y}^*$ , вычисленным по данным для соответствующих алифатических серий.

В случае "нормальной" реакционной серии, где даже для м-замещенных фенилов найдена передача индукционного влияния строго согласно постоянному значению фактора  $Z_c^*$  (серия гидролиза бензоатов<sup>4</sup>), также соблюдается соотношение

$$(\rho_{X-Y}^*)_{Алиф} / \rho^0 = 2,42 \quad (\text{при } 50^\circ\text{C})$$

Для "нормальной" реакционной серии, где исходя из данных для замещенных алифатических соединений можно вычислить индукционные эффекты заместителей в фенильном ядре, должно выполняться соотношение

$$(\rho_{X-Y}^*)_{Алиф} = (\rho_{X-Y}^*)_{Ar} = 2,60 \rho^0,$$

что в хорошем приближении имеет место для серии гидролиза бензоатов. Если использовать соотношение  $\delta_{m,p}^* = 0,6 + \delta_{m,p}^0$  в случае нормальной реакционной серии, то получается, что  $(\rho_{X-Y}^*)_{Алиф} / \rho^0 = 1/Z_c^*$ , а при использовании  $\delta_{m,p}^* = 0,6 + Z_c^* \delta_{m,p}^0$ , оказывается, что  $(\rho_{X-Y}^*)_{Алиф} = (\rho_{X-Y}^*)_{Ar} = 1/Z_c^* \rho^0$ . В таком случае точки для м- и п-замещенных фенилов для которых резонансная составляющая достаточно мала, ложатся на одну и ту же прямую с точками для алифатических электроотрицательных заместителей (см. рис.5).

Если для рассмотренных реакционных серий (табл.2) величину  $\rho^0$  можно вычислить исходя из  $(\rho_{X-Y}^*)_{Ar}$  таким же образом, как и величину  $\rho_{X(CH_2)_2COOH}^*$  (из корреляции величин  $pK_a$  кислот  $X(CH_2)_2COOH$  с  $\delta_X^*$ ) из  $\delta_{X-COOH}^*$  для алифатических карбоновых кислот, то должно соблюдаться соотношение

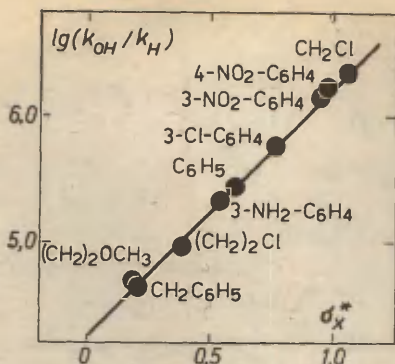


Рис.5. Зависимость  $\lg(k_{OH}/k_H)$  для гидролиза бензоатов от  $\sigma_X^*$ .  $H_2O$ ,  $50^\circ C$ . Для м- и п-замещенных фенилов использовалось значение  $\sigma_{M,P}^* = 0,6 + Z_c \sigma_{M,P}^0$ .

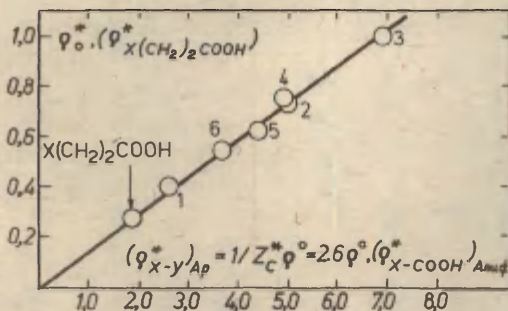


Рис.6. Зависимость  $\rho_0^*(\rho_X^*(CH_2)_2COOH)$  от  $(\rho_X^*)_{Ar} = 1/Z_c^* \rho^0 = 2,6 \rho^0 (\rho_X^*-COOH)_{Алиф}$ . Для кислотной ионизации алифатических карбоновых кислот  $X(CH_2)_2COOH$  использовались значения  $\rho_X^*(CH_2)_2COOH = 0,28$  и  $\rho_{XCOOH}^* = 1,81^{14}$ .



ние:

$$\frac{\rho_{X(CH_2)_2COOH}^*}{(\rho_{X-COOH}^*)_{\text{Алиф}}} = \frac{\rho_o^*}{(\rho_{X-Y}^*)_{\text{Ар}}} = \frac{\rho_o^*}{1/z_c^* \rho_o^*} = (z_c^*)^2 \quad (11)$$

На рис.6 изображена зависимость  $\rho_o^*$  (табл.2) от  $(\rho_{X-Y}^*)_{\text{Ар}} = 1/z_c^* \rho_o^* = 2,6 \cdot \rho_o^*$ . Видно, что точка для алифатических карбоновых кислот  $X-(CH_2)_2COOH$  находится на прямой для о-замещенных фенилов, если использовать значения  $\rho_{X(CH_2)_2COOH}^* = 0,280(\pm 0,006)$  и  $\rho_{X-COOH}^* = 1,81^{14}$ .

Следует отметить, что приведенное решение как проблемы количественного учета "орто-эффекта", так и индукционной проводимости ароматического ядра, нельзя считать окончательным, поскольку в рамках данной работы рассматривались только данные для водных растворов.

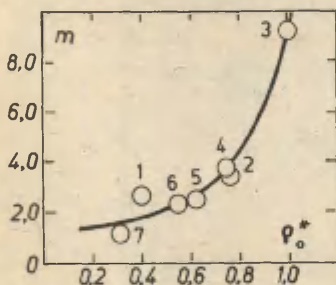


Рис.7. Зависимость величин  $m$  от  $\rho_o^*$  (см.табл.2). Нумерация точек соответствует реакционным сериям в табл.2. Точка 7 - серия гидролиза фенилбензоатов<sup>4</sup>.

На рис.7 приведена зависимость величин  $m$  (табл.2) от  $\rho_o^*$ . Линейной зависимости между этими величинами не наблюдается. Однако видно, что чувствительность к орто-эффекту увеличивается с ростом чувствительности к индукционному влиянию. При условии  $\rho_o^* = 0$ , величина "орто-эффекта" также приближается к нулю.

## Л и т е р а т у р а.

- I. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Палъм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 697 (1972).
2. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Палъм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 871 (1972).
3. Т.О.Пюсса, В.А.Палъм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 1209 (1972).
4. В.А.Палъм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 243 (1973).
5. C.K.Ingold, J.Chem.Soc., 1930, 1032.
6. R.W., Jr., Taft, J.Am.Chem.Soc., 74, 3120 (1952)
7. R.W., Jr., Taft, J.Am.Chem.Soc., 75, 4231 (1953).
8. В.М.Нуммерт, М.В.Пийрсалу, Реакц. способн. орган. соедин., II, 897 (1975).
9. В.М.Нуммерт, М.В.Пийрсалу, Реакц. способн. орган. соедин., II, 921 (1975).
10. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, Изд. "Химия", М., 1964
11. В.М.Маремяэ, В.А.Палъм, Реакц. способн. орган. соедин., II, 3(5), 209 (1965).
12. В.М.Маремяэ, Т.О.Пюсса, Реакц. способн. орган. соедин., 6, 732 (1969).
13. В.М.Маремяэ, В.А.Палъм, Реакц. способн. орган. соедин., I, 2, 85 (1964).
14. В.А.Палъм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. "Химия", Л-д, 1967.
15. И.А.Коппель, В.М.Маремяэ, А.В.Туулметс, Реакц. способн. орган. соедин., 2, 3(5), 39 (1965).
16. G.Kortüm, W.Vogel, K.Andrussow, Dissoziations Konstanten Organischer Säuren in Wasseriger Lösung, London, Butterworths, 1961.
17. M.Nojo, M.Utaka, Z.Yoshida, Tetrahedron, 27, 4255 (1971).
18. В.А.Палъм, Р.В.Визгерт, Докл.Акад. Наук СССР, 142, 1091 (1962).

# ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИАЦИИ ИОННЫХ ПАР В ВОДЕ

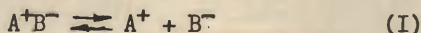
Ю.Л. Халдна

Лаборатория химической кинетики и ката-  
лиза, Тартуский государственный универ-  
ситет, г.Тарту, Эст. ССР

Поступило 23 июня 1975 г.

Исходя из электростатической модели вычислена степень диссоциации ионных пар в воде в зависи-  
мости от концентрации соли (при заданных расстоя-  
ниях между зарядами). В рамках этой модели сделан  
вывод, что используемая при методе Бойда тетра-  
этиламмониевая соль пентацианопроепия в водных  
растворах в значительной мере диссоциирована.

Предположим, что изменение электростатической свободной  
энергии при диссоциации ионной пары



определяется выражением [1,2]

$$\Delta F = \frac{Ne^2}{aD} = \frac{331,8}{aD} \text{ ккал/моль} \quad (2)$$

где  $a$  — расстояние между зарядами ионов  $A^+$  и  $B^-$  в  $10^{-8}$  см и  
 $D$  — диэлектрическая проницаемость среды (для воды  $D = 78,3$   
[3]). Константа диссоциации

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[A^+B^-]} = e^{-\frac{4F}{RT}} \quad (3)$$

и стехиометрическая концентрация соли  $A^+B^-$  (с) позволяют вычислить степень диссоциации ионных пар

$$\alpha = \frac{[A^+]}{c} = -\frac{K}{2c} + \sqrt{\left(\frac{K}{2c}\right)^2 + \frac{K}{c}} \quad (4)$$

Исходя из уравнений (2), (3) и (4) нами вычислены зависимости  $\alpha$  от  $\log c$  для разных значений  $a$  (см. рис. I).

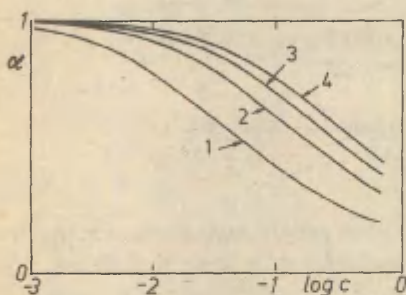
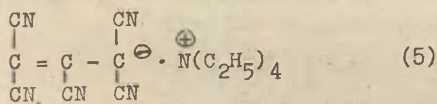


Рис. I. Степень диссоциации ионных пар ( $\alpha$ ) в зависимости от стехиометрической концентрации соли. Заданы следующие расстояния между зарядами: 1 - 2 Å, 2 - 3 Å, 3 - 4 Å и 4 - 5 Å.

Указанные зависимости позволяют, например, оценить степень диссоциации соли



в воде. Этот частный вопрос представляет большой интерес в связи с тем, что при т.н. методе Бойда для определения относительных коэффициентов активности ионов [4] принимают  $\alpha = 1$  в водных растворах сильных кислот. Поскольку радиус иона тетраэтиламмония равен 2,8 Å [5], то для соли (5)  $a = 3 - 4$  Å. Концентрация насыщенного раствора этой соли



варьируется в пределах от 0,002 моль/л (в воде) до 0,23 моль/л (в 74%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по массе) [6]. Из рис. I видно, что для рассматриваемых растворов соли (5)  $\alpha > 0,5$  в 0 - 74%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Следовательно, допущение Бойда [4]  $\alpha = 1$  не приводит к слишком грубым ошибкам. Необходимо однако подчеркнуть, что этот вывод сделан в рамках исходного предположения (см. уравнение (2)). Применимость последнего ограничена влиянием факторов, рассмотренных в работе [1], а также уменьшением  $D$  при росте концентрации электролита [7].

### Л и т е р а т у р а .

1. М.Шварц, Ионы и ионные пары в органических реакциях, "Мир", Москва, 20 (1975).
2. В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 413 (1973).
3. Р.Робинсон, Р.Стокс, Растворы электролитов, Изд. ИЛ, Москва, 529 (1963).
4. R.Boyd in "Solvent - Solute Interactions" Eds.J.F.Coetzee, C.D.Ritchie, Marcel Dekker, N.Y. 97 (1969).
5. Б.С.Крумгальз, Ж.структ.химии, 13, 774 (1972).
6. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг.соедин., 7, 1273 (1970).
7. E.Grunwald, S.Highsmith, Ting - Po I, in Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Ed.by N.Szwarc; J.Wiley and Sons, 2, 498 (1974).

О ВЛИЯНИИ КАРБОКСИИНВЕРСИИ НА РЕАКЦИЮ ТРИФЕНИЛБЕРДАЗИЛА  
С ЗАМЕЩЕННЫМИ ПЕРЕКИСЯМИ БЕНЗОИЛА

О.М.Полумбрик, В.И.Станинец, Б.М.Ярмолюк

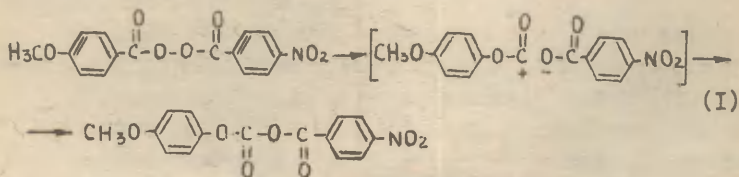
Институт органической химии АН УССР

Киев-94, Мурманская, 5

Поступило 25 июня 1975 г.

Спектрофотометрически изучена кинетика реакции трифенилвердазильного радикала (ТФВ) с п-нитро, п-метилзамещенной перекисью бензоила (п-NO<sub>2</sub>, п'-CH<sub>3</sub>-ПБ) в бензоле, гексане и ацетоне. Скорость реакции описывается кинетическим уравнением  $V = k_2 \cdot (\text{ТФВ}) \cdot (\text{п-NO}_2, \text{п'-CH}_3\text{-ПБ})$ . Установлено, что карбоксиинверсия протекает медленно и практически не влияет на скорость изучаемой реакции ТФВ с замещенными перекисями бензоила. Предложен механизм реакции, включающий атаку ТФВ по электронодефицитному кислороду перекисной связи.

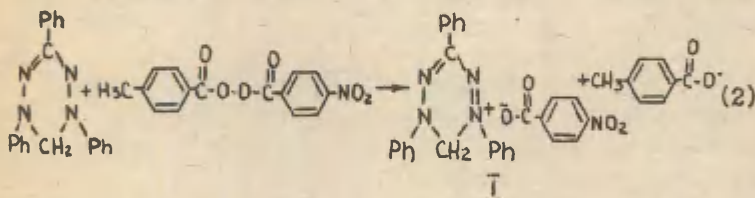
Р.Криги было установлено <sup>I</sup>, что органические перекиси в растворах подвергаются перегруппировке с образованием эфиров (карбоксиинверсия). Хорошо известны такие перегруппировки и в ряду диацильных перекисей <sup>2,3</sup>:



Предполагается, что карбоксиинверсия может протекать либо через промежуточно образующиеся ионы, причем они могут быть относительно устойчивыми <sup>4</sup>, либо через 4-х или 6-ти-членное циклическое переходное состояние <sup>5</sup>. Как показывают исследования в этой области <sup>6</sup>, симметричные и асимметричные перекиси следуют механизму Криги. Этот механизм реак-

ция является преобладающим даже в неполярных растворителях<sup>5</sup>. Многие перекиси при разложении в неполярных растворителях (20–80 °С) дают значительный выход полярных продуктов<sup>7</sup>. Уоллинг предположил<sup>8</sup>, что карбоксиинверсия протекает по смешанному полярно-радикальному механизму, в переходном состоянии образуется неустойчивое соединение типа внутренней ионная пара-радикальная пара.

Для установления значения и места карбоксиинверсии в случае реакции стабильного трифенилвердазильного радикала (ТФВ) с замещенными перекисями бензоила (Х-ПБ)<sup>9</sup>, мы изучили кинетику этой реакции на примере п-нитро, п-метил-замещенной перекиси бензоила (п-О<sub>2</sub>, п-СН<sub>3</sub>-ПБ) в бензоле, гексане и ацетоне. п-Нитро, п-метил-ПБ синтезировали из п, п-метил-ПБ и п-нитробензоилхлорида согласно<sup>10</sup>. Т.пл. 134°. Трифенилвердазил получен и очищен по<sup>11</sup>. Методика эксперимента описана ранее<sup>9</sup>. Реакция ТФВ с п-О<sub>2</sub>, п-СН<sub>3</sub>-ПБ в изученных растворителях протекает согласно схемы (2):



Образование соли I доказано спектроскопически<sup>9</sup>. В изученных растворителях соль I неустойчива и претерпевает дальнейшие превращения, связанные с размыканием вердазильного кольца и образованием трифенилформаза<sup>12</sup>. Параметилоксибензоильный радикал неустойчив и либо декарбоксилируется, либо отрывает водород от молекул растворителя с образованием параметилбензойной кислоты<sup>13</sup>. Действительно, в УФ-спектре продукта реакции (2) в гексане наблюдаются максимумы поглощения в области 240 нм и 280 нм, соответствующие образованию п-метилбензойной кислоты<sup>14</sup>.

\*) Известно<sup>6</sup>, что с ростом полярности растворителя скорость карбоксиинверсии также увеличивается.

Скорость реакции ТФВ с п-NO<sub>2</sub>, п'-CH<sub>3</sub>-ПБ в бензоле, гексане и ацетоне, как и в случае других замещенных перекисей бензоила<sup>9</sup>, хорошо описывается бимолекулярным кинетическим уравнением (3)

$$V = k_2 \cdot (ТФВ) \cdot (п-NO_2, п'-CH_3 - ПБ) \quad (3)$$

Специальными опытами было показано, что в этих растворителях стехиометрия реакции (2) ТФВ / п-NO<sub>2</sub>, п'-CH<sub>3</sub>-ПБ = 1:1. Константы скорости, рассчитанные по уравнению (3), хорошо сохраняются при прохождении реакции по ТФВ на ~70%. Результаты кинетических опытов представлены в таблице.

Таблица  
Кинетика реакции ТФВ с п-NO<sub>2</sub>, п'-CH<sub>3</sub>-ПБ в бензоле, гексане и ацетоне при 20°

№	(ТФВ) · 10 <sup>4</sup> моль/л	(п-NO <sub>2</sub> , п'-CH <sub>3</sub> -ПБ) · 10 <sup>4</sup> моль/л	k <sub>2</sub> л/моль · сек
Бензол			
1.	0.62	0.53	300 ± 25
2.	0.62	0.53	300 ± 25
3.	1.24	1.06	326 ± 20
4.	1.24	0.53	328 ± 20
5.	0.93	0.80	320 ± 25
Гексан			
6.	0.93	0.46	1350 ± 90
7.	0.675	0.345	1290 ± 100
Ацетон			
8.	0.935	0.535	228 ± 15
9.	0.935	0.535	228 ± 15
10.	0.47	0.535	206 ± 13
11.	0.71	0.80	215 ± 15
12*	0.935	0.535	195 ± 15

\* ) Через 3 дня.



Найденные значения констант скоростей реакции ТФВ с  $p$ -NO<sub>2</sub>,  $p$ -CH<sub>3</sub>-ПБ хорошо ложатся на кривую соответствующих значений  $\lg k/k_0 - \sigma^\circ$  для замещенных перекисей бензоила в бензоле<sup>9</sup> (рисунок).

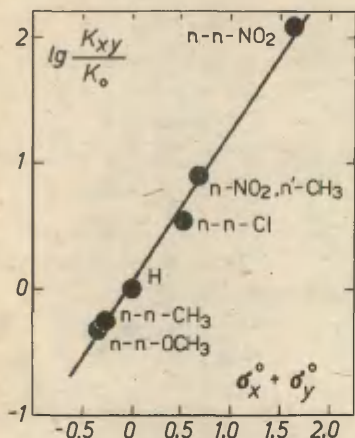


Рисунок I. График уравнения Тафта для реакции замещенных перекисей бензоила и трифенилвердазила (бензол, 20°).

На рисунке I представлен график зависимости  $\lg k_{xy}/k_0$  от  $\sigma^\circ$  констант Тафта:  $k_{xy}$  — константа скорости разложения ПБ, содержащей заместители X и Y,  $\sigma^\circ_X$  и  $\sigma^\circ_Y$  — константы этих заместителей. С учетом всех изученных перекисей бензоила<sup>9</sup> уравнение Тафта имеет вид:

$$\lg \frac{k_{xy}}{k_0} = 1.22 \sigma^\circ, \quad \rho = 0.995 \quad (4)$$

Из таблицы видно, что даже в случае ацетона ( $\epsilon = 21.4$ ) скорость реакции (2) несколько ниже, чем в бензоле ( $\epsilon = 2.2$ ) и гексане ( $\epsilon = 1.9$ ). Из этих данных следует, что даже в случае сильно асимметричной  $p$ -O<sub>2</sub>,  $p$ -CH<sub>3</sub>-ПБ карбоксиинверсия в наших условиях протекает медленно и не влияет на изучаемую реакцию ТФВ с диацилперекисями. Аналогичный случай наблюдали авторы<sup>15</sup> в реакции замещенных перекисей бензоила с иодистым калием в спирте.

Приведенные выше данные позволяют сделать некоторые предположения о механизме этой реакции. В лимитирующей ее

стадии ТФВ атакует перекисный кислород (корреляция констант скоростей с  $\sigma^0$ -константами Тафта). Опыты с перекисью бензоила, меченной  $^{18}\text{O}$  по карбонильной группе, показывают, что атака триалкилстанильных  $^{16}$  и трифенилметильных  $^{17}$  радикалов также идет по перекисному кислороду. Слабое влияние заместителя в перекиси бензоила  $^9$ , а также полярности среды могут указывать на образование малополярного переходного состояния этой реакции (комплекса)  $^{18}$ . Можно полагать, что комплексообразование ТФВ с перекисью бензоила идет по перекисной группе перекиси. С этим согласуются квантово-химические расчеты, указывающие на наличие дефицита электронной плотности на перекисной связи  $^{19}$ . Судя по данным полярографических измерений  $^{20}$ , заместители в перекиси бензоила слабо влияют на распределение электронной плотности на связи  $-\text{O}-\text{O}-$ . Тем не менее, в реакции с  $p\text{-NO}_2, p\text{'-CH}_3\text{-ПБ}$  трифенилвердазил атакует более электроотрицательный кислород перекисной связи. Таким образом, ТФВ в этой реакции выступает в качестве сильного нуклеофила, что согласуется с выводами работы  $^{12}$ .

## Литература

- I. R. Criegee, R. Kaspar, Ann., 560, 127 (1948).
2. J. E. Leffler, J. Am. Chem. Soc., 72, 67 (1950).
3. P. D. Greene, H. P. Stein, C. C. Chu, F. M. Vane, J. Am. Chem. Soc., 86, 2080 (1964).
4. D. S. Tarbell, J. E. Longosz, J. Org. Chem., 24, 774 (1959).
5. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Успехи химии, 29, 425 (1960).
6. J. Lorand, The Cage Effect, in "Inorganic reaction mechanisms", part II, Interscience publishers, New York-Sydney-Toronto, 207 (1970).
7. J. E. Leffler, R. G. Zepp, J. Am. Chem. Soc., 92, 3713 (1970).
8. C. Walling, H. P. Waits, J. Milovanovic, C. G. Pappiaonnou, J. Am. Chem. Soc., 92, 4927 (1970).
9. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полуморик, Г. Ф. Дворко, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 901 (1973).
10. M. Lazar, P. Ambrovič, J. Mikovic, E. Borsig, Thermochim. Acta, 6, 481 (1973).
11. R. Kuhn, H. Trischmann, Monatsh. Chem., 95, 457 (1964).
12. Б. М. Ярмолюк, Канд. дисс., ИОХ АН УССР, Киев, 1974.
13. T. Suehiro, M. Ishida, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1692 (1971).
14. W. F. Forbes, W. A. Mueller, A. S. Ralph, J. F. Templeton, Canad. J. Chem., 35, 1049 (1957).
15. G. T. Suchihashi, S. Miyayama, T. Otsu, O. Simamura, Tetrahedron, 21, 1039 (1965).
16. W. P. Neumann, K. Rubsamen, Chem. Ber., 100, 1621 (1967).
17. W. E. Doering, K. Okamoto, H. Krauch, J. Am. Chem. Soc., 82, 3579 (1960).
18. E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., 80, 3253, 3267 (1958).
19. K. Ohkubo, H. Kitagawa, H. Sakamoto, Bull. Jap. Petrol. Inst., 13, 184 (1971).
20. О. М. Полуморик, Б. М. Ярмолюк, Л. В. Осадчая, Реакц. способн. орган. соедин., 11, 4(42), 891 (1975).

КИНЕТИЧЕСКАЯ СН-КИСЛОТНОСТЬ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ IУ-УП ГРУПП.

Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Г.Н.Судакова

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 25 июня 1975 г.

Полученные в работе данные о скорости изотопного обмена водорода метильных групп соединений типа  $(\text{CH}_3)_n\text{M}$  в растворах  $\text{ND}_2 + \text{ND}_3$ ,  $\text{RO}^+ + \text{ROD}$ ,  $\text{RO}^+ + \text{ROD} + \text{DMSO}-\text{D}_6$  обсуждаются в связи с положением центрального атома М в периодической системе. Общий ход кинетической СН-кислотности в пределах отдельных периодов определяется изменением электроотрицательности ( $\chi$ ) атома М, а в пределах отдельных групп — изменением его ковалентного радиуса ( $r$ ). Относительная СН-кислотность всех исследованных соединений удовлетворительно коррелирует с произведением величин  $\chi$  и  $r$ . Полученные результаты сопоставлены с обменной способностью "ониевых" соединений  $(\text{CH}_3)_n\text{M}^+\text{X}^-$  и газовой кислотностью гидридов  $\text{MH}_n$ . Рассмотрена также роль дифференцирующего эффекта растворителя в изменении СН-кислотных свойств исследуемых соединений.

В настоящее время известно мало примеров применения кинетического метода для исследования зависимости свойств и физико-химического поведения элементсодержащих соединений типа  $\text{MX}_n$  от положения элемента М в периодической системе. Это связано, главным образом, с трудностью подбора модельной химической реакции, которая протекала бы по сходному механизму для достаточно широкой серии таких соединений. Учитывая опыт успешного использования метода основного дейтериеобмена для количест-



венного изучения реакционной способности органических соединений разнообразного строения, мы предприняли попытку применить его для выяснения характера зависимости СН-кислотных свойств метильных производных элементов 1У-УП групп от природы центрального атома М. Чтобы иметь возможность сравнивать результаты настоящей работы с полученными ранее данными об обменной способности метильных производных азота /1/, кислорода /1/, серы /1,2/ и фосфора /1,3/, относительная сила исследуемых соединений как СН-кислот оценивалась путем измерения скорости реакции дейтерообмена метильной группы в нескольких средах:  $\text{ROK} + \text{ROD}$ ,  $\text{ROK} + \text{ROD} + \text{DMCO-D}_6$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) и  $\text{ND}_2 + \text{ND}_3$ . Условия и результаты кинетических измерений представлены в табл.1. В ходе исследования было установлено, что обменный процесс тетраметилолова в среде жидкого аммиака сопровождается побочными химическими реакциями, изменяющими концентрацию щелочного агента в растворе. Для получения сопоставимых данных об относительной подвижности водорода метильной группы в этом случае использован метод "конкурирующего" обмена. При этом в реакционную смесь одновременно с исследуемым веществом было введено соединение - "свидетель" (бензол), для которого ранее была изучена кинетика дейтерообмена при различных концентрациях амид-иона /5/. Об изменении концентрации амид-иона в растворе судили по отклонению экспериментально наблюдаемой константы скорости "свидетеля" в присутствии исследуемого вещества от значения константы скорости, ожидаемого на основе независимого изучения кинетики его обмена.

Поскольку, в принципе, ацидифирующее действие центрального атома М на метильную группу может заметно искажаться эффектом специфической сольватации, рассмотрим прежде всего данные, позволяющие судить о дифференцирующем влиянии растворителя на кинетическую СН-кислотность сравниваемых соединений. Роль растворителя отчетливо прослеживается на примере данных, полученных для производных серы, селена и теллура. Хотя, как видно из табл.1, при замене растворителя общая тенденция изменения

Таблица 1.

Изотопный обмен водорода метильных производных  
элементов 1У-УП групп

№ п/п	Соединение	Среда 1)	t, °C	$k \cdot 10^5$ сек <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ 2)	$\chi$ 3)	$Z, \lambda$ 4)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$C_6H_{12}$	A	-	-	(-10) <sup>5)</sup>	2,50	0,77
2	$(CH_3)_4Si$	Б(0,2 н)	25	2,0	-3,7	1,91	1,17
3	$(CH_3)_4Ge$	Б(0,2 н)	25	12,0	-2,9	2,06	1,22
4	$(CH_3)_4Sn$	В(10 <sup>-6</sup> ) <sup>6)</sup> (~0,03н)	18 18	0,04 (1,2·10 <sup>3</sup> )	(~0)	1,95	1,40
5	$(CH_3)_3N$	Б(0,6 н)	-	-	(-7) <sup>9)</sup>	3,0	0,70
6	$(CH_3)_3P$	Б Г(0,57н)	- -	- -	(-0,8) <sup>7)</sup> (5,0) <sup>9)</sup>	2,1	1,1
7	$(CH_3)_3As$	В(~0,03н)	20	2,0	-2,7	2,0	1,21
8	$(CH_3)_2O$	Б(0,7 н)	-	-	(-5,7) <sup>9)</sup>	3,5	0,66
9	$(CH_3)_2S^{1/1}B$		0 20	0,7 8,0	-2,2	2,5	1,04
	/2/	Б(0,45н)	0	30	-1,3		
	/1/	Е	135 150	0,15 0,45	-1,3		
	/1/	Ж(0,1 н)	160 180	0,032 0,09	2,1		
10	$(CH_3)_2Se$	В(~0,03н)	-35 -25	4,5 11,0	0,2	2,4	1,17
	Е		135 150	0,31 1,1	-1,0		
	Ж(0,1 н)		180	нет обмена			
11	$(CH_3)_2Te$	В(~0,03н)	-70 -60	3,8 10,0	1,3	2,1	1,37
	Е		135	2,1	-0,04		
	Ж		180	нет обмена			
12	$CH_3F$	-	-	-	(3,0) <sup>8)</sup>	4,0	0,72
13	$CH_3Cl$	-	-	-	(3,9) <sup>8)</sup>	3,0	0,99
14	$CH_3Br$	-	-	-	(4,4) <sup>8)</sup>	2,8	1,14

15	2	3	4	5	6	7	8
15	$\text{CH}_3\text{I}$	-	-	-	(4,9) <sup>8)</sup>	2,5	1,33

1) Принятые обозначения: А- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NDCs} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{ND}_2$ , Б- $\text{KNd}_2 + \text{ND}_3$ , В- $\text{NaNd}_2 + \text{ND}_3$ , Г-  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ , Е-  $0,1\text{н } \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD} + \text{DMCO-D}_6$  (1:5), Ж-  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OD}$ .

2)  $k_f = k_k - k_0$  ( $k_0$  - константа скорости дейтерообмена толуола, измеренная в сопоставимых условиях /1/).

3) Электроотрицательность по Полингу /12/, <sup>4)</sup> Взято из /11,12/. <sup>5)</sup> Ввиду отсутствия данных по СН-кислотности неопентана приведено приближенное значение  $k_f$  циклогексана, который согласно /15/ в среде А в  $10^{-8}$  раз менее обменоспособен, чем бензол; для последнего  $k_f = 21,9$  /2,5/.

<sup>6)</sup> Оценено на основе данных по конкурирующему обмену бензола. <sup>7)</sup> Получено экстраполяцией: из соотношения между константами скорости дейтерообмена метильной группы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ :  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_2$  :  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3 = 1:2:25$  (среда Б)/4/ следует, что замена фенильной группы на метильный радикал понижает обменную способность фосфина приблизительно в 12 раз. <sup>8)</sup> Оценено из корреляционного соотношения  $k_f = 0,5 + 14,6\sigma^- (\sigma^0)$  /1/. <sup>9)</sup> Получено экстраполяцией данных работы /1/.

СН-кислотных свойств сохраняется:  $0 < \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ , соотношения между константами скорости оказываются при этом резко различными:

в жидком аммиаке:  $k_0 : k_s : k_{\text{Se}} : k_{\text{Te}} = 10:1:5 \cdot 10^2:10^3$ ,  
в растворе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD} + \text{DMCO-D}_6$ :  $k_s : k_{\text{Se}} : k_{\text{Te}} = 1 : 2,5 : 15$ .

Для рассматриваемой реакционной серии изменения скорости дейтерообмена в жидком аммиаке, видимо, в большей степени отражают картину внутримолекулярных электронных эффектов, так как благодаря высокой протофильности раствора  $\text{ND}_2 + \text{ND}_3$ , обусловленной очень большим сродством амид-иона к протону, в сочетании с низкой протонодонорной и малой сольватирующей способностью жидкого аммиака роль эффекта сольватации при возникновении и стабилизации

ции карбанионного переходного состояния дейтерообмена в этом случае невелика. При переходе к спиртовому раствору алкоголята калия или его смеси с ДМСО вклад межмолекулярных взаимодействий в изменения величины  $\lg k$  возрастает. При этом в зависимости от природы субстрата взаимодействие с растворителем может вызывать относительное повышение или понижение скорости дейтерообмена. Сильный положительный дифференцирующий эффект растворителя обнаруживается, например, при дейтерообмене триметилфосфина в спиртовом растворе этилата калия, когда на атоме фосфора ( $pK_a = 8,7$ ) вследствие его специфической сольватации молекулами спирта появляется дополнительный положительный заряд /3/. С другой стороны, благодаря тому, что и спирту ( $t-C_4H_9OD$  или  $C_2H_5OD$ ) и ДМСО- $D_6$  приуси четко выраженные полярные электроно-донорные свойства, при наличии у молекулы субстрата электроно-дефицитного центра в растворе имеет место донорно-акцепторное взаимодействие, при котором р-электроны растворителя частично переносятся на молекулярную орбиталь субстрата, компенсируя тем самым электроноакцепторное влияние центрального атома М. Именно этот тип взаимодействия ответственен, по-видимому, за наблюдаемое нивелирование различий в кинетической СН-кислотности метильных производных серы, селена и теллура при их дейтерообмене в спиртовой среде.

Если в соответствии с вышесказанным принять в качестве меры СН-кислотных свойств исследуемых соединений результаты кинетических измерений в растворе жидкого аммиака, то на основании полученных данных можно сделать вывод, что СН-кислотность метильных производных элементов 1У-УП групп возрастает внутри периодов системы Менделеева слева направо, а в пределах групп - сверху вниз\*. Внутри каждой группы наиболее значительное повышение

\*Исключение составляет лишь триметилфосфин, который и в жидком аммиаке обнаруживает повышенную СН-кислотность.



протонной подвижности происходит при переходе от II к III периоду.

Как видно из рис.1, в наблюдаемом ходе величины  $\lg f$  прослеживается связь с двумя основными параметрами электронной оболочки атома М – электроотрицательностью ( $\chi$ ) и ковалентным радиусом ( $r$ ). При этом в соответствии с тем, что электроотрицательность значительно более резко изменяется вдоль периодов, а ковалентный радиус – внутри групп, первый тип зависимости доминирует в изменении протонной подвижности при переходе элементов по периодической системе слева направо, а второй – сверху вниз (ср. рис. 1а и 1б).

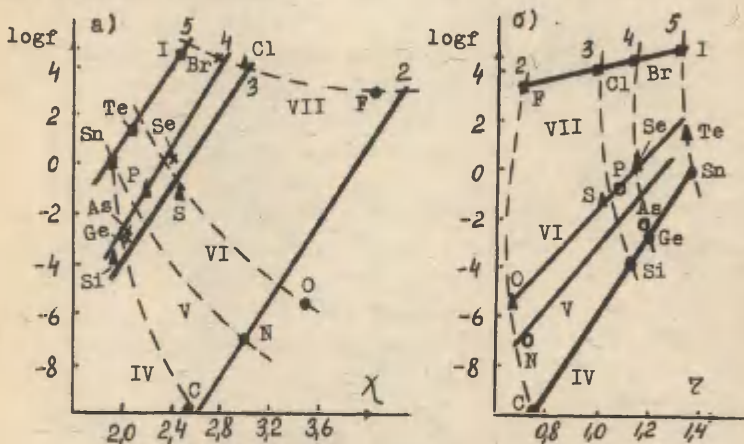


Рис.1. Зависимость кинетической СН-кислотности в соединениях типа  $(\text{CH}_3)_n\text{M}$  от электроотрицательности (1а) и ковалентного радиуса (1б) атома М.

— Изменения по периоду (1а) и по группе (1б).

--- Изменения по группе (1а) и по периоду (1б).

В рамках классической электронной теории усиление СН-кислотности по мере возрастания электроотрицательности по периоду отражает рост электроноакцепторного индукционного эффекта, вклад которого в свободную

энергию активации обменного процесса превышает в этом случае электронодонорное влияние атома М на реакционный центр по механизму сопряжения. Изменения электроотрицательности внутри отдельных групп малы и антибатны изменениям кинетической СН-кислотности (рис.1а). Одно из возможных объяснений наблюдаемого усиления СН-кислотности с ростом атомного номера элемента может быть дано в рамках теории отталкивания локализованных электронных пар /4,6/. Ослабление отталкивания между связывающими и, в особенности, между связывающими и неподеленными парами электронов валентной оболочки атома М по мере роста его ковалентного радиуса, вызывающее уменьшение валентных углов от тетраэдрических для элементов второго периода до близких к  $90^\circ$  для элементов третьего и более высоких периодов, ведет к понижению р-характера электронных пар и, соответственно, к понижению электронодонорной конъюгативной способности атома М. Кроме того, с ростом ковалентного радиуса имеет тенденцию к уменьшению межатомная поправка, учитывающая взаимодействие между электронными парами атома М и связей СН метильной группы, которая обуславливает собой дополнительную поляризацию последних в направлении  $C^+ - H^-$ .

Заключение о том, что экспериментально измеряемая СН-кислотность определяется одновременным действием указанных выше факторов подтверждается наличием для всей совокупности кинетических данных линейной зависимости в координатах  $\lg f - \chi_T$  (рис.2).

Аналогичная закономерность, когда при варьировании М внутри данного периода свободная энергия реакции изменяется в соответствии со значениями электроотрицательности, а в пределах групп главным фактором, который определяет её изменение, является эффект отталкивания между электронами, зависящий от атомного радиуса, соблюдается (рис.3) и для процесса кислотной диссоциации связей МН в гидридах элементов 1У-УП групп /7-9/. Наличие линейной зависимости между величинами  $\lg f$  и  $\Delta H^\ddagger$ ,

$\Delta H^\ddagger$  — энтальпия ионизации гидридов.

измеренными в растворе и в газовой фазе, соответственно, подтверждает однотипный характер электронных влияний в сравниваемых соединениях, а также указывает на отсутствие существенных нарушений в порядке относительной  $\text{C}_\text{H}$ -кислотности метильных производных, связанных с эффектами специфической сольватации субстрата молекулами жидкого аммиака. Последнее следует также из сопоставления кинетических данных с результатами квантово-химического исследования реакционной способности ряда замещенных метанов и метильных производных элементов /12/.

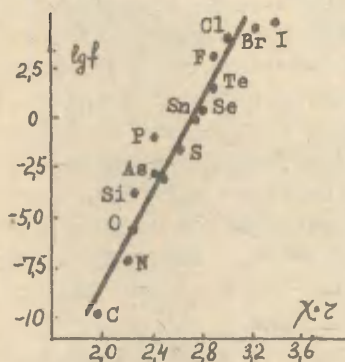


Рис.2. Корреляция между  $\lg f$  и  $\chi \cdot z$ .

Как видно из рис.4, в отличие от рассмотренных выше случаев ход изменения констант скорости дейтериеобмена "ониевых" соединений элементов III - V периодов /10/ зависит преимущественно от размеров электронной оболочки атома M, характеризующихся его ионным ( $z^+$ ) или ковалентным радиусом. При этом наклон корреляционной прямой  $\lg k - z^+$  (или прямой  $\lg k - z$ ) оказывается противоположным найденному для соединений типа  $(\text{CH}_3)_n\text{M}$  (рис.1б). Причина наблюдаемых различий, видимо, заключена в изменении природы электронных эффектов атома M, обусловленных связыванием его неподеленной пары и появлением избыточного положительного заряда. Известно, что кватернизация вызывает резкое усиление электроноакцепторной

способности, вследствие возрастания как индукционного, так и  $d$ -орбитального эффектов атома М. Доминирующая роль эффекта  $d$ -орбитальной стабилизации карбанионного переходного состояния при дейтерееобмене "ониевых" соединений была ранее продемонстрирована в работе Дёринга и Гофмана /10/.

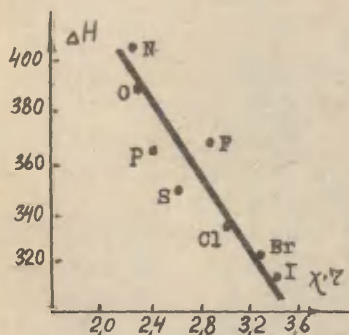


Рис.3. Корреляция между  $\Delta H$  и  $\chi$  в гидридах  $MH_n$ .

Значения  $\Delta H$  взяты из /7-9/.

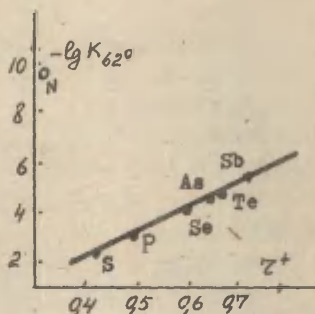


Рис.4. Корреляция между  $\lg K_{620}$  и ионным радиусом атома М /11/ в "ониевых" соединениях  $(CH_3)_nM^+X^-$ .

Поскольку эффективность делокализации электронной плотности на вакантные  $d$ -орбитали увеличивается по мере их сжатия /14/, константа скорости дейтерееобмена "ониевых" соединений растут с уменьшением размера электронной оболочки атома М.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Для кинетического исследования были использованы либо продажные препараты, либо соединения, синтезированные по известным в литературе прописям. Методика изучения обменной реакции описана ранее /16/. Изотопный анализ проведен методом низковольтной масс-спектрометрии. В большинстве случаев анализ исследуемых



соединений производился либо непосредственно из реакционного раствора (при дейтерообмене в спиртовых средах), либо путем их перевода в высококипящий инертный растворитель -  $\alpha$ -метилнафталин (при дейтерообмене в растворе жидкого аммиака).

### Л и т е р а т у р а.

1. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, А.И.Беляшова, Реакц.способн.орг.соед. 8, 787 (1971).
2. А.И.Шатенштейн, Е.А.Гвоздева, ТЭХ, 1, 352(1965).
3. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Б.Б.Алипов, Реакц.способн.орг.соед., 11, 441(1974).
4. Е.Н.Цветков, М.И.Кабачник, Усп.химии, 40, 178(1971).
5. А.И.Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд.АН СССР, 1960.
6. R.I. Gillespie, Molecular geometry, London, van Nostrand, 1972.
7. J.I.Brauman, J.R.Eyler, L.K.Blair, M.J.White, M.B.Comisarow, K.C.Smyth, J.Am.Chem.Soc.93, 6360(1971).
8. D.Holtz, J.L.Beauchamp, J.R.Eyler, J.Am.Chem.Soc.,92, 7045 (1970).
9. О.А.Реутов, К.П.Бутин, И.П.Белецкая, Усп.хим., 43, 35(1974).
10. W.von E.Döering, A.K.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc.,77, 521 (1955).
11. Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
12. L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3-rd Ed., N.Y., 1960.
13. Н.Н.Зацепина, А.А.Кане, И.Ф.Тупицын, Реакц.способн. орг.соед., 12, 177 (1975).
14. D.P.Craig, R.A.Magnusson, J.Chem.Soc.,1956, 4895.
15. A.Streitwieser, J.Richard, J.Am.Chem.Soc., 91, 529(1969)
16. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, в сб."Химия и технология изотопов", вып.56, "Химия", 1967.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СН-КИСЛОТНОСТИ  
ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ

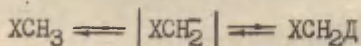
Н.Н.Зацепина, А.А.Кане, И.Ф.Тупицын

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 25 июня 1975 г.

Для большой серии замещенных метанов и сходных соединений по методу CNDO/2 произведен расчет разностей полных энергий карбанионов и соответствующих им нейтральных молекул, а также величин зарядов у атакуемых основанием атомов водорода. Результаты расчета удовлетворительно передают ход кинетической и равновесной СН-кислотности карбокислот в широком диапазоне их изменения ( $\Delta pK_a^{CH} \approx 50$ ).

Хотя равновесная и кинетическая СН-кислотность замещенных метанов и сходных соединений экспериментально изучалась многими авторами /см., например, /1-18/), характер зависимости СН-кислотных свойств от электронного влияния заместителей и свойств среды, равно как особенности стадийного механизма, включающего образование карбаниона или карбанионного переходного состояния на первой (лимитирующей) стадии процесса



нуждаются в дополнительных исследованиях; дискуссионным является и вопрос о границах применимости к рассматриваемой серии соединений соотношения Бренстеда

$$\lg k = A + B \cdot pK_a^{CH} \quad (1)$$

Полезная информация в этом направлении может быть получена при использовании сложившихся в настоящее время квантово-химических методов исследования реакционной способности /19-21/. Известно достаточно много примеров успешного применения последних для описания кислотных свойств как обычных протонных кислот /22/, так и  $\text{C}\equiv\text{N}$ -кислот (конденсированные ароматические системы /2,21/, замещенные толуолы /21,23/, ароматические и насыщенные гетероциклы /24-27/). Что же касается теоретической интерпретации  $\text{C}\equiv\text{N}$ -кислотности обсуждаемых классов соединений, то имеющиеся в литературе данные ограничены до сих пор результатами расчета разностей энергий нейтральной и депротонированных форм для метана, этана и нескольких их производных /28-31/.

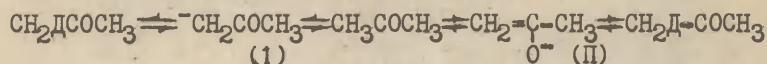
Проведенные нами расчеты электронного строения нейтральных молекул и карбанионов относятся к гораздо более широкому кругу соединений (табл.1). Расчеты произведены методом CNDO/2 в стандартной параметризации /32/ по программе, составленной В.А.Беспаловым для ЭВМ БЭСМ-6.

В соответствии с результатами экспериментального исследования конфигурации алкильной группы, проведенного для ряда замещенных метанов /33/ при расчете нейтральных молекул как правило использованы тетраэдрические значения валентных углов  $\text{HCH}$ ,  $\text{HCH}$  и длин связей  $\text{C-H}$ . Расчет проводился для фиксированной конформации с плоским расположением атомов  $\text{H}_2\text{C}$  и одного из атомов  $\text{H}$ . Дополнительные данные о геометрии исследуемых молекул приведены в табл.2. Хотя оптимизация значений геометрических параметров нами не проводилась, на примере ряда соединений был прослежен характер влияния изменения длин связей и валентных углов в карбанионе на вычисляемые значения энергии.

При расчетах карбанионов мы исходили из пирамидальной конфигурации связей анионного атома углерода с валентным углом  $\angle \text{HCH}$ , близким к тетраэдрическому. Значения всех остальных геометрических параметров в большинстве случаев принимались равными таковым для соответствующих нейтральных молекул.

С целью оценки чувствительности результатов к влиянию изменения валентного состояния атома  $C^{**}$  от "пирамидального" к "плоскому" расчет электронного строения карбанионов некоторых соединений произведен также для "плоской" конфигурации (с изменением межатомных расстояний в карбанионе (РР 3,9,20,29,36) и без него (РР 20,30,43)).

Для некоторых карбонильных производных (РР 13,17,35 в табл.1) рассмотрена возможность течения кислотно-основного процесса через промежуточное образование либо карбаниона (I), либо енолят-аниона(II):



С целью выяснения роли  $d$ -орбиталей в механизме активации обменной реакции расчеты соединений с атомами  $S$ ,  $P$  и  $S$  выполнены в двух приближениях - в минимальном валентном базисе без включения  $3d$ -орбиталей и с их включением /45/.

Результаты различных вариантов расчета энергий депротонирования  $\Delta E$ , а также величин зарядов у атакуемых основанием атомов водорода  $q_H$  суммированы в табл.1. Там же представлены данные о равновесной ( $pK_a^{CH}$ ) и кинетической ( $\rho_{gf}$ )  $CH$ -кислотности исследуемых соединений. Приведенные шкалы равновесной  $CH$ -кислотности построены на основе результатов определения  $pK_a^{CH}$  в воде и безводном диметилформамиде (ДМФА); значения  $\rho_{gf}$  характеризуют подвижность атомов водорода сравниваемых  $CH$ -кислот в катализируемой основаниями реакции дейтерообмена по отношению к толуолу как стандартному соединению ( $\rho_{gf} = \Delta \rho_{gf}$  к, растворитель - вода, спирт или жидкий аммиак /14-16/). Экспериментальные величины равновесной и кинетической  $CH$ -кислотности охватывают диапазон от 0 до 27 и от 4 до 50 единиц  $pK_a^{CH}$ , соответственно.

Как видно из табл.1 и рис.1-3 рассчитанные по методу CNDO/2 значения  $\Delta E$  в большинстве случаев правильно передают тенденцию к возрастанию  $CH$ -кислотных свойств ме-



Таблица 1.

СН-кислотность и квантово-химические индексы реакционной способности замещенных алканов.

№ п/п	Соединение	$\Delta E$ ,	$\alpha_H$	$\lg f$ 1)	сн 2)	
		эв	ат.ед.		$pK_a$ (H <sub>2</sub> O)	ДМФА)
1	2	3	4	5	6	7
1	CH <sub>4</sub>	28,290	0,9876	(-10) <sup>а)</sup>	40	57
2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	27,009	1,0101 <sup>4)</sup> 1,010 1,016	-7,0	-	-
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	27,188 (29,079) <sup>5)</sup>	1,005 1,014 1,014	-5,7	-	-
4	CH <sub>3</sub> F	27,062	0,9954	-	-	-
5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As	26,857 <sup>6)</sup>	0,9996 <sup>5)</sup>	-2,7	-	-
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	26,098 (25,477) <sup>7)</sup>	0,9896 <sup>7)</sup> (0,9494)	-3,7	-	-
7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	26,599  26,037 <sup>7)</sup>	0,9920 0,9951 0,9951 0,9632 <sup>7)</sup> 0,9685 0,9685	-1,3  -	-	-
8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	26,262 (25,639) <sup>7)</sup>	0,9914 0,9914 0,9940 0,9570 <sup>7)</sup> 0,9570 0,9590	-0,8  -	-	-
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	26,156 (25,216) <sup>5)</sup>	1,0040 0,9914 0,9914	0	35	35
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>3</sub>	26,256	0,9944 0,9971 0,9971	4,2	-	-
11	CH <sub>3</sub> CN	26,096	0,9691	15,0	25	-
12	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-O	25,763	0,9767 0,9767 1,0030	-0,3	-	-
13	CH <sub>3</sub> *COOCH <sub>3</sub>	25,740 (24,568) <sup>8)</sup>	0,9628 0,9628 0,9646	12,6	24	24

1	2	3	4	5	6	7
14	$C_6H_5SOCH_3$	25,375	0,9722 0,9764 0,9919	11,0	-	-
15	$(CH_3)_2SO$	25,278  (25,463) <sup>7)</sup>	0,9698 0,9725 0,9907 0,9560 <sup>7)</sup> 0,9677 0,9677	10,0	-	-
16	$(CH_3)_3P \rightarrow O$	25,222	0,9706 0,9706 0,9810	8,7	-	-
17	$(CH_3)_2CO$	26,020 (24,482) <sup>8)</sup>	0,9736 0,9736 0,9766	14,9	20	21 <sup>9)</sup>
18	$C_6H_5SO_2CH_3$	24,423	0,9560 0,9677 0,9677	18,0	-	25
19	$(CH_3)_2SO_2$	24,423  (24,482) <sup>7)</sup>	0,9492 0,9625 0,9625 0,9400 <sup>7)</sup> 0,9525 0,9525	17,7	23	-
20	$CH_3NO_2$	24,142 (23,510) <sup>5)</sup> (24,249) <sup>10)</sup>	0,9370 0,9501 0,9501	17,3	10,2	-
21	$CH_3CH_2^*CH_3$	26,540	1,0058	-	44	60
22	$(CH_3S)_2CH_2^*$	26,899 (25,438) <sup>7)</sup>	1,0020 <sup>7)</sup> (0,9560)	5,2 <sup>11)</sup>	-	-
23	$CH_3CH_2^*COCH_3$	25,271	0,9836	14,1	-	-
24	$FCCH_2^*COOCH_3$	24,968	0,9829	12,9 <sup>12)</sup>	-	22
25	$C_6H_5CH_2NO_2$	24,969	0,9521	18,7	-	-
26	$CH_2Cl_2$	24,808	0,9775	8,9	-	-
27	$CH_3CH_2^*SO_2CH_3$	24,796	0,9765	15,0	-	-
28	$(CH_3CO)_2CH_2^*$	24,534	0,9649	22,4	9,0	-
29	$(C_6H_5)_2CH_2^*$	24,998 (24,411) <sup>5)</sup>	1,0016	6,0	-	-

1	2	3	4	5	6	7
30	$(\text{CN})_2\text{CH}_2$	24,302 (24,293) <sup>10)</sup>	0,9564	22,3	11,1	-
31	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	23,997	0,9652	17,2	8,6	-
32	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$	23,678	0,9516	22,8	4,7 (6,79) <sup>13)</sup>	-
33	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	23,530	0,9280	-	-	15
34	$(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$	23,387	0,9190	12,7	-	22
35	$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	23,056 (22,149) <sup>8)</sup>	0,9272	23,2	5,1	-
36	$(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$	23,893 (20,274) <sup>5)</sup>	0,9205	24,1	4,0	-
37	$\text{CHF}_3$	24,912	1,0160	9,9	-	26
38	$\text{CF}_2\text{H}^*\text{COOCH}_3$	24,444	0,9965	10,4 <sup>12)</sup>	-	25
39	$\text{FCH}^*\text{ClCOOCH}_3$	23,980	0,9796	-	-	20
40	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$	23,653	0,9803	11,1	-	-
41	$\text{CHCl}_3$	23,456	0,9750	-	-	15
42	$\text{CF}_3\text{CHCl}_2$	23,177	0,9522	15,4	-	-
43	$\text{CH}(\text{CN})_3$	23,040 (23,030) <sup>10)</sup>	0,9460	-	0 (-5,1)	-
44	$\text{CF}_3\text{CFH}^*\text{COOCH}_3$	22,952	0,9516	-	-	14
45	$(\text{CF}_3)_2\text{CFH}$	22,657	0,9397	15,0	-	22
46	$(\text{CF}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$	22,419	0,9070	-	-	13
47	$\text{F}(\text{NO}_2)\text{CH}^*\text{COOCH}_3$	22,400	0,9498	-	6,28	-
48	$(\text{CF}_3)_3\text{CH}$	21,796	0,8959	18,9	-	7
49	$\text{CH}_3\text{CH}^*(\text{NO}_2)_2$	22,585	0,9258	21,1	5,2	-
50	$\text{FCH}(\text{NO}_2)_2$	24,083	0,9318	18,4	-	-
51	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	19,418 (18,650) <sup>5)</sup>	0,890	-	0	-

<sup>1)</sup> Взято из /14-16/. <sup>2)</sup> Взято из /1,4/. <sup>3)</sup> Ввиду отсутствия данных для метана приведено приближенное значение  $\epsilon_g f$  для циклогексана /16/. <sup>4)</sup> Значения  $\eta_H$  для (далее см. стр. 182).

(продолжение примечания к табл.1) атомов водорода, различающихся по своему положению относительно плоскости молекулы; при корреляциях использованы минимальные значения  $\varphi_{\text{H}}$ . 5) "Плоская" модель карбаниона с межатомными расстояниями, отвечающими изменению гибридизации атома углерода  $\text{C}^*$  в направлении от  $sp^3$  к  $sp^2$ . 6)  $sp$  - приближение с параметрами /44/. 7)  $sp^2d$  - приближение. 8) Переходное состояние - енолят-анион. 9) Для  $\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9/4/$ . 10) "Плоская" модель карбаниона без изменения межатомных расстояний. 11) Для  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}_2^*/14,46/$ . 12) Рассчитано по данным /17/. 13) Взято из /13/.

танов и сходных соединений по мере роста электроноакцепторных свойств заместителей. Некоторые несистематические отклонения отдельных точек от корреляционных прямых рис.1-3 могут быть отнесены за счет неточной молекулярной геометрии карбаниона, погрешностей в выборе расчетных параметров, а также за счет слабого дифференцирующего эффекта растворителя, проявляющегося в величинах  $\rho_{\text{H}}$  и  $\rho_{\text{K}}$ .

Из полученных данных следует, что вычисляемые для плоской модели карбаниона энергии депротонирования в меньшей степени зависят от изменения валентных углов, чем от изменения длин связей. В соответствии с существующими представлениями о влиянии заместителей на конфигурационную устойчивость карбанионов (см., например, /1,17/) при переходе от "тетраэдрической" модели к "плоской" электроноакцепторы заметно понижают, а электронодоноры - повышают величины энергий депротонирования.

Проведенный расчет подтверждает более существенную стабилизацию енолятной формы переходного состояния карбонильных соединений по сравнению с карбанионной формой.

Что касается вклада  $3d$  - орбиталей атомов  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$  и  $\text{S}$  в изменениях вычисляемых энергетических разностей  $\Delta E$ , то оказывается, что включение  $3d$  - орбиталей заметно



Таблица 2.

Значения длин связей ( $\text{\AA}$ ) и валентных углов (в градусах), принятые в расчетах.

№ соеди- нений в табл.1	Геометрические параметры	Литера- тура
1	2	3
1,5,6	$z_{Si-C}=1,888$ , $z_{As-C}=1,98$ , $z_{C-H}=1,094$	/33,44/
2,8,12,16	$z_{C-N}=1,47$ , $z_{N-O}=1,44$ , $z_{P-C}=1,87$ , $z_{P-O}=1,48$	/33,34/
3	$z_{C-O}=1,42$ , $\angle COC = 111,5$	/33/
3,34,40,42, 45,48	$z_{C-F}=1,35$ , $z_{C-C}=1,54$ , $z_{C-Oe}=1,77$ , $\angle FCF = 109,5$	/33/
7,22	$z_{C-S}=1,802$ , $\angle COC=111,5$	/33/
9,29 <sup>1)</sup>	$z_{C-C}=1,39$ , $z_{C-C\alpha}=1,52$ , $\angle CC\alpha C=120$	/33.35/
10,14,18	$z_{C-C}=1,39$ , $z_{C-S}=1,77$ , $z_{C-H}=1,11$ , $\angle CSC = 102,6$ , $\angle SCH=108,5$ , $\angle OSO=120$	/33/
11,43	$z_{C-C}=1,46$ , $z_{C-N}=1,15$ , $\angle CCC=109,5$	/37,41/
13,24,33,38, 44,46,47	$z_{C-C}=1,52$ , $z_{C-O}=1,36$ , $z_{O=O}=1,22$ , $z_{C=O}=1,46$ , $z_{C-F}=1,35$ , $z_{N-O}=1,22$ , $\angle CCO=116$ , $\angle OCO=124$ , $\angle FCF=109,5$ , $\angle COC=113$ , $\angle ONO=127$	/37/
15	$z_{C-S}=1,81$ , $z_{S-O}=1,48$ , $\angle CSC=100$ , $\angle CSO=107$	/36/

1	2	3
17,23,28, 32,35	<sup>2)</sup> $r_{C-O}=1,21$ , $r_{C-C}=1,52$ , $r_{C-F}=1,35$ , $r_{N-O}=1,22$ , $\angle CCO=120$ , $\angle ONO=127$	/33,39/
19	$r_{S-O}=1,435$ , $r_{C-S}=1,77$ , $r_{C-H}=1,11$ , $\angle CSC=102,6$ , $\angle OSO=120$ , $\angle SCH=108,5$	/38/
20,25,31	$r_{C-N}=1,47$ , $r_{N-O}=1,22$ , $r_{C-C\alpha}=1,52$ , $r_{C-C}=1,39$ , $\angle ONO=127$ , $\angle NCN=109,5$	/33/
21	$r_{C-C}=1,54$ , $\angle CCC=111,5$	/39/
26	$r_{C-Cl}=1,778$ , $r_{C-H}=1,068$ , $\angle HCH=112$ , $\angle ClCCl=111$	/40/
30	$r_{C-C}=1,46$ , $r_{C-N}=1,158$ , $\angle CCC=113,6$ , $\angle HCH=105,6$	/33,41/
36,49,50, 51	$r_{C-N}=1,50$ , $r_{N-O}=1,22$ , $r_{C-F}=1,35$ , $\angle ONO=128,6$ , $\angle NCN=110,7$	/42/
37	$r_{C-F}=1,534$ , $\angle FCF=108,5$	/43/
41	$r_{C-Cl}=1,76$ , $\angle ClCCl=109,5$	/33/
3,9,29, 20,36,51	<sup>3)</sup> $r_{O-C}=1,32$ , $r_{N-C}=1,40$ , $r_{C-C}=1,39$ , $\angle HC^{\bullet}H=\angle COC^{\bullet}=\angle ONC^{\bullet}=\angle ONO=120$	
20,30,43 <sup>4)</sup>	$\angle HC^{\bullet}H=\angle CC^{\bullet}C=\angle ONC^{\bullet}=\angle ONO=120$	

1) Фенильные кольца в дифенилметане повернуты относительно плоскости  $CC_{\alpha}C$  на  $41^{\circ}$ . 2) В енолят-анионе  $r_{C-O}=1,43$ ,  $r_{C-C}=1,37$ . 3) Для "плоской" модели карбаниона с межатомными расстояниями, отвечающими изменению гибридизации атома углерода  $C^{\bullet}$  в направлении от  $sp^3$  к  $sp^2$ . 4) Для "плоской" модели карбаниона без изменения межатомных расстояний.

а)

б)

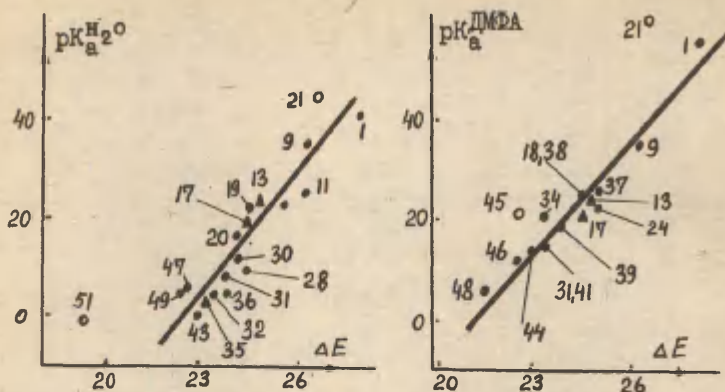


Рис.1. Зависимость между  $pK_a^{CH}$  и  $\Delta E$ .

Нумерация соответствует табл.1.

- - соединения, не включенные в корреляционную обработку;
- ▲ - енолят-анион.

понижает полные энергии как нейтральных молекул, так и соответствующих им карбанионов, но вызывает сравнительно небольшие различия между результатами расчета величин  $\Delta E$ . Разности  $\Delta E$  при расчете в *sp* и *spd* базисе не превышают 0,5 эв. Исключение в этом отношении представляет лишь соединение № 22, для которого в согласии с /46/ вклад *d*-орбитального эффекта является, по-видимому, существенным.

Как видно из рис.1, между величинами  $\Delta E$  и  $pK_a^{CH}$ , определенными в воде и ДМФА, наблюдаются линейные зависимости, имеющие близкие наклоны:

$$pK_a^{H_2O} = -178,0 + 7,9\Delta E \quad (\tau = 0,945, n = 15) \quad (2)$$

$$pK_a^{DMFA} = -150,9 + 7,2\Delta E \quad (\tau = 0,963, n = 15) \quad (3)$$

Для подавляющего большинства изученных моно- и дивалентных метанов изменения относительных констант ско-

рости дейтерообмена в широком диапазоне ( $\Delta \lg f \approx 30$ ) также коррелируются величиной  $\Delta E$  (рис.2)

$$\lg f = 217,8 - 8,3\Delta E \quad (r = 0,954, n = 25) \quad (4)$$

В случае тризамещенных метанов прослеживается однако тенденция к некоторому "занижению" экспериментальных значений  $\lg f$  по сравнению с ожидаемыми из уравнения (4).

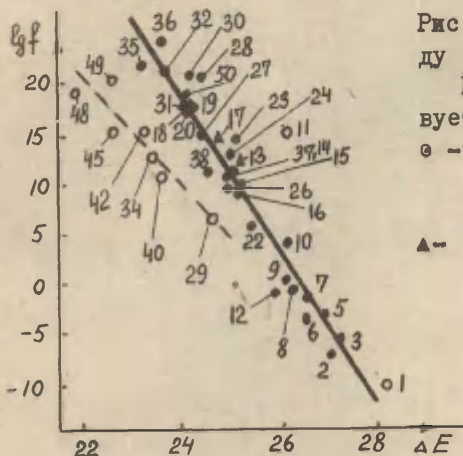


Рис.2. Зависимость между  $\lg f$  и  $\Delta E$ .

Нумерация соответствует табл.1.

○ - Соединения, не включенные в корреляционную обработку,  
 ▲ - Енолят-анион.

Однотипный характер зависимостей (2) - (4) свидетельствует о том, что в пределах сходнопостроенных соединений ход изменения кинетической и равновесной кислотности метанов подчиняется бренстедовской зависимости и, следовательно, кинетические данные могут быть использованы для оценки относительной силы слабых карбокислот. Следует подчеркнуть, что результаты проведенных расчетов относятся к изолированным молекулярным системам, т.е., по существу, должны характеризовать кинетическую  $\text{CH}$ -кислотность метанов в газовой фазе. Факт корреляции между квантово-химическими индексами и характеристиками  $\text{CH}$ -кислотности, измеренной в растворителях различной протолитической активности, дает основание для заключения, что для рассматриваемого ряда соединений сольватационный вклад в большинстве случаев имеет



примерно постоянное значение и, таким образом, общий ход относительной СН-кислотности в растворе соответствует ходу "истинной" кислотности карбоокислот в газовой фазе.

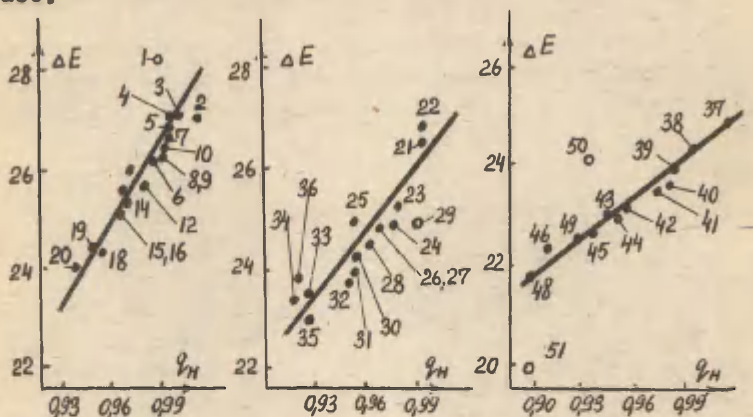


Рис.3. Зависимость между  $\Delta E$  и  $q_H$ .

Хотя разности между полными энергиями карбаниона и нейтральной молекулы являются наиболее общим квантово-химическим критерием скорости обменного процесса, симбатность в ходе величин  $\Delta E$  и зарядов у атакуемого основаннем атома водорода ( $q_H$ ), которая прослеживается в пределах частных серий моно-, ди- и тризамещенных метанов (рис.3), указывает на возможность приближенного описания изменений СН-кислотности исследуемых соединений также с помощью индексов реакционной способности, вводимых в рамках приближения "изолированной молекулы":

$$\lg f_{\text{CH}_2\text{X}} = 386 - 390 q_H \quad (z = 0,951, n = 14) \quad (5)$$

$$\lg f_{\text{CH}_2\text{XY}} = 230 - 223 q_H \quad (z = 0,836, n = 9) \quad (6)$$

$$\lg f_{\text{CHXYZ}} = 96,6 - 86 q_H \quad (z = 0,972, n = 8) \quad (7)$$

Последнее, по-видимому, служит отражением соблюдения в рассматриваемых случаях правила непересекаемости потенциальных кривых при движении по координате реакции от состояния, близкого к исходному, до карбанионного переходного состояния реакции.

### Л и т е р а т у р а.

1. Д.Крам, Основы химии карбанионов, Мир, М, 1967.
2. Э.Стрейтвизер, Дж.Хэммонс, в сб. Новые проблемы физической органической химии, Мир, М, 1969.
3. J.R.Jones, The Ionisation of Carbon Acids, Academic, N.Y.
4. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, К.П.Бутин, Усп.хим. 43, 35 (1974)
5. H.F.Ebel, Die Acidität der CN-Säuren, Georg. Thieme Verlag, Stuttgart, 1969.
6. R.G.Pearson, R.L.Dillon, J.Am.Chem.Soc., 75, 2439 (1953).
7. F.G.Bordwell, W.S.Matthews, J.Am.Chem.Soc., 96, 1216 (1974).
8. F.G.Bordwell, W.J.Boyle, J.Am.Chem.Soc., 96, 3907 (1974).
9. В.Н.Дронов, И.В.Целинский, Реакц.способн.орг.соед., 7, 263 (1970); 8, 907 (1971).
10. В.Н.Дронов, И.В.Целинский, И.Н.Шохор, Реакц.способн.орг.соед., 6, 948 (1969).
11. В.К.Крылов, И.В.Целинский, Л.И.Багал, М.Р.Козлова, Реакц.способн.орг.соед., 7, 612 (1970).
12. А.И.Тальвик, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед. 11, 185 (1974).
13. J.R.Jones, S.P.Patel, J.Am.Chem.Soc., 96, 574 (1974).
14. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, А.И.Беляшова, Реакц.способн.орг.соед., 8, 787 (1971); 11, 441 (1974).
15. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Б.Б.Алипов, А.И.Беляшова, А.В.Кирова, Н.С.Колодина, Реакц.способн.орг.соед., 11, 443 (1974).
16. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Г.Н.Судакова, Реакц.способн.орг.соед. 12, 167 (1975).
17. K.J.Klabunde, D.J.Burton, J.Am.Chem.Soc., 94, 5985 (1972)
18. J.Hine, R.B.Duke, E.F.Gold, J.Am.Chem.Soc., 91, 2316 (1969)

19. Э.Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков органиков, Мир, М, 1965.
20. М.Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, Мир, М, 1972.
21. E.D.Bergmann, B.Pullman (Ed.), Quantum aspects of heterocyclic compounds in chemistry and biochemistry; Proceedings of Internat.Symposium, Jerusalem, 1969.
22. B.M.Rode, A.Engelbrecht, Monatsheft Chemie, 104, 893(1973).
23. C.Weiss, Z.Chem., 12, 193(1972).
24. P.Birner, H.J.Köhler, C.Weiss, Chem.Phys.Lett., 27, 347 (1974).
25. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, ХГС, № 12, 1587(1974).
26. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, А.А.Кане, А.В.Кирова, Реакц.способн.орг.соед., 12, 193 (1975).
27. M.A.Schroeder, R.C.Makino, Tetrahedron, 29, 3469(1973).
28. A.Streitwieser, R.H.Owens, R.A.Wolf, J.E.Williams, J.Am. Chem.Soc., 96, 5448(1974).
29. T.P.Lewis, Tetrahedron, 25, 4117(1969).
30. D.Holtz, A.Streitwieser, R.G.Jesaitis, Tetrah.Lett., No52, 4529(1969).
31. S.Wolf, J.M.Tel, J.G.Geiznadi, Theor.Chim.Acta, 31, 351 (1973).
32. J.A.Pople, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 44, 3289(1966).
33. L.E.Sutton, (ed.), Interatomic Distances, The Chemical Society, London, (1958, 1965).
34. H.K.Wang, Acta Chem.Scand., 19, 879(1965).
35. M.J.Housty, Acta Cryst., 14, 92(1961).
36. H.Dreizler, G.Dend, Z.Naturforsch., 19, 512(1964).
37. Справочник химика, т.1, ГНТИХЛ, Л.М., 1962.
38. H.Uberhammer, W.Zeil, J.Mol.Struct., 6, 3999(1970).
39. C.Kato, S.Konaka, T.Iijima, M.Kimura, Bull.Chem.Soc. Japan, 42, 2148(1969).
40. K.Myers, W.Gwinn, J.Chem.Phys., 20, 1420(1952).
41. C.Biggs, R.Desiderato, R.Z.Sass, J.Am.Chem.Soc., 86, 3157 (1964).
42. Н.И.Садова, Н.И.Попик, А.В.Билков, Ю.А.Панкрушев, В.А.Шляпшников, Ж.Структ.хим., 19, 695(1974).

- 43. S.Ghosh, R.Trambarulo, W.Gordy, J.Chem.Phys.,20, 605  
(1952).
- 44. H.Z.Haege, A.Schweig, Theor.Chim.Acta,31, 216(1973).
- 45. D.P.Santry, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 47,158(1967).
- 46. S.Oae, W.Tagaki, A.Ohno, Tetrahedron,20, 417,427(1964).



УДК 547.541.124+547.022+541.127.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПЯТИЧЛЕН-  
НЫХ НАСЫЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛАХ МЕТОДОМ ОСНОВНОГО ДЕИТЕРО-  
ОБМЕНА

Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, А.А.Кане,  
А.В.Кирова

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 25 июня 1975 г.

Изучена кинетика изотопного обмена водорода  $\alpha$ -метиленовых групп ряда пятичленных насыщенных гетероциклов в спиртовой среде при катализе реакции основаниями (N-метилморфолин, алкоголяты калия) или без него. В большинстве исследованных случаев электронное влияние одной или нескольких гетероатомных группировок на обменную способность водорода в алициклах является однотипным с наблюдаемым для их линейных аналогов и может быть коррелировано  $\sigma^-$ -постоянными ( $\rho^- = 20$ ).

Ход кинетической СН-кислотности удовлетворительно передается рассчитанными по методу СНДО/2 разностями между полными энергиями карбанионов и соответствующих им нейтральных молекул ( $\Delta E$ ), а также величинами электронных зарядов на обменивающихся атомах водорода.

В последние годы появился ряд работ, посвященных выяснению факторов, влияющих на кинетическую СН-кислотность алициклов: изучена зависимость скорости обменного процесса от размера цикла и связанного с этим изменения  $s$ -характера реагирующей связи СН /1,2/; на нескольких примерах показана стереоселективность обменной реакции, свидетельствующая о её чувствительности к изменениям конформации и конфигурации молекул /3-12/.

До последнего времени, однако, в литературе практически отсутствуют работы по сравнительному изучению влияния на кинетическую СН-кислотность одной или нескольких гетероатомных группировок, встроенных в цикл. В настоящей работе сообщаются результаты исследования такого рода, выполненного на примере серии алициклов, содержащих одну, две, три или четыре гетероатомных группировок.

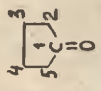

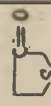
В зависимости от подвижности атомов водорода метиленовых групп сравниваемых соединений кинетика дейтерообмена изучена либо в "чистом" спирте, либо при добавке в него основных реагентов (N-метилморфолин, алкоголят калия); скорость обменной реакции тиофана, циклопропана и спиропентана измерена в растворе амида Натрия (калия) в жидком аммиаке.










Для некоторых соединений константы скорости дейтерообмена были измерены в различных средах, что позволило нам произвести количественную оценку относительной реакционной способности всех исследованных гетероциклов. Значения относительных констант скорости ( $k_{\text{rel}} = k/k_0$ ) рассчитаны по отношению к циклопентанону как стандартному соединению. Условия опытов и кинетические характеристики обменной реакции представлены в табл.1.

Как видно из табл.1, кинетическая СН-кислотность алициклов обнаруживает высокую чувствительность к изменениям природы гетероатомных группировок (диапазон изменения констант скорости дейтерообмена превышает двадцать семь порядков). Корреляционная обработка полученных данных была произведена на основе предположения о возможности приближенного описания электронного эффекта гетероатомных группировок  $\sigma$ -постоянными соответствующих заместителей в линейных аналогах алициклов, возникающих при раскрытии цикла по связи, наиболее удаленной от реакционного центра\*. Параметры установленного таким

\* Так, например, при дейтерообмене циклопентанона таким аналогом является молекула  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , для роданина -  $\text{RC(S)SCH}_2\text{CONHR}$ , для фуранидона -  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  и т.д.

Таблица 1.  
Кинетические и квантово-химические характеристики реакции дейтеробмена али-  
циклических соединений.

№ пп	Соедине- ние	Поло- жение	1) Среда	t, °C	к.10 <sup>5</sup> , сек <sup>-1</sup>	Е, ккал/ моль	lg A	lg f	2) $\sum \sigma^-(\text{e}^\circ)$	3) $\Delta E$ , эВ	3) $\eta_H$ , ат.ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1		2,5	A	180 160 100	12,0 4,3 0,65	22,0	6,7	0	0,72	25,192	0,9776
			B	130 105	4,5 2,1 1,0	8,7	0,3				
			B (0,01н) Г	80 20 0	1,0 15,0 5,2	-	-				
2		2	-	-	-	-	-	<sup>4)</sup> (-3,0)	0,61	25,739	0,9870
3		4	B	35 15 0	10,0 3,8 1,6	8,8	2,2	1,9	0,87	25,088	0,9712
4		5	-	-	-	-	-	<sup>4)</sup> (-17,4)	-0,11	27,099	1,0121
5		2	B	50 30	6,9 <sup>5)</sup> 2,2	11,4	3,6	1,6 <sup>5)</sup>	0,84	24,484 <sub>6)</sub> (24,767)	0,9778
6		4		10	0,56				0,87	24,864 <sub>6)</sub> (24,854)	0,9736

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7		3	B (0,1H)	70 50	4,8 0,81	19,6	8,2	-3,5	0,47	25,254	0,9726
8		2,5	B (0,6H)	105 90 75	12,0 2,5 0,54	27,0	11,7	-5,2	0,587 (0,37)	25,7296 (24,752)	0,97076 (0,9544) (0,9696)
9		2,5	B (0,1H) Г (0,21H)	70 55 55 40 25	2,4 0,36 11,0 2,1 0,45	- 20,1	- 9,9	-3,7	0,907 (0,54)	24,9046 (24,826)	0,96676 (0,9650)
10		2	A	50 30	15,0 2,6	-	-	4,3	1,06	22,748	0,9537
11		2	A Д	50 30 18	15,0 3,3 3,0	-	-	4,3	1,06	22,4906 (22,096)	0,94476 (0,9337)
12		3	Д	18	38)	-	-	(5,4) <sup>9)</sup>	-	23,8976 (23,365)	0,96846 (0,9635)
13		5	Д	18	0,15 <sup>8)</sup>	-	-	(3,0) <sup>9)</sup>	-	23,4676 (23,281)	0,97946 (0,9626)
14		2	Г (0,1H)	50	0,0013 <sup>10)</sup>	-	-	-7,3	0,34	27,0576 (25,683)	0,99666 (0,9593)
15		2,5	E	35	0,2 <sup>11)</sup>	-	-	(-2,7) <sup>12)</sup>	1,01	-	-



1	2	3	4	5	6	9	10	11	12
16		2,5	Ж	25	12,0	<sup>13)</sup> (-16,8)	0,02	26,676 <sup>6)</sup> (25,780)	1,0048 <sup>6)</sup> (0,9839)
17		1-3	Ж	45 25	0,86 0,2	<sup>13)</sup> (-19,1)	-	26,713	0,9954
			И			(-18,9) <sup>14)</sup>	-		
18		1,2 4,5	Ж	25	0,66	<sup>13)</sup> (-18,6)	-	26,277	0,9961
19		1-5	И	-	-	(-23) <sup>15)</sup>	-0,30	26,618	1,0066
20		3		-	-	(-2,2) <sup>16)</sup>	-	25,715	1,0100
21		2,5		-	-	(1,1) <sup>16)</sup>	-	23,687 <sup>6)</sup> (23,686)	0,9544 <sup>5)</sup> (0,9561)
22		2,5	-	-	-	(-23,4) <sup>4)</sup>	-0,41	27,383	1,0087
23		2,5	-	-	-	(-27) <sup>4)</sup>	-0,59	27,552	1,0342
24		2	-	-	-	(0,6) <sup>4)</sup>	0,79	24,878 <sup>6)</sup> (24,175)	0,9639 <sup>6)</sup> (0,9437)

1) Принятые обозначения: А- $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ; Б-0,01н N-метилморфолин +  $\text{CH}_3\text{OD}$ ; В- $\text{CH}_3\text{OK}+\text{CH}_3\text{OD}$ ; Г- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ; Д-0,001н  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}+\text{CH}_3\text{OD}$ ; Е- $\text{NaOD}+\text{D}_2\text{O}$ ; Ж-0,03н N а  $\text{ND}_2+\text{ND}_3$ ; И-0,1н  $\text{KND}_2+\text{ND}_3$ ; И- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NDCS}+\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ND}_2$ . 2) б-постоянные взяты из /18,19/. 3) Для линейных аналогов соединений №№ 1,2,9,14 значения  $\Delta E$  и  $q_n$  равны, соответственно:  $\text{Sn}_3\text{COSn}_2^*\text{Sn}_3$ , 25,271, 0,9836;  $\text{Sn}_3\text{COSn}_2^*\text{Sn}_2\text{Onc}$ , 25,111, 0,9736;  $\text{Sn}_3\text{SO}_2\text{Sn}_2^*\text{Sn}_3$ , 24,796, 0,9765;  $\text{Sn}_3\text{SSn}_2^*\text{Sn}_3$ , 26,896, 1,002 (spd-приближение - 25,438, 0,9560). 4) Оценено из соотношения (1). 5) Средние константы скорости обмена для положений 2 и 4. 6) spd-приближение. 7)  $\Sigma 6^\circ$ . 8) По данным /20/. 9) Оценено путем сопоставления со скоростью дейтерообмена изорадамина (№11)<sup>10)</sup> Измерено в растворе  $t\text{-BuOK}+t\text{-BuOH}$  и приведено к указанным условиям с учетом данных /3/. 11) Взято из /4/. 12) Согласно /4/ соединение №15 обменивается в 15 раз медленнее, чем триметилсульфоний иодид;  $\frac{1}{15}$  последнего, оцененный (далее см.стр.198)

(продолжение примечаний к табл.1) по данным /14/, равен - 1,5. <sup>13)</sup> В качестве промежуточного стандарта использован толуол /13/, который в среде Ж обменивается в 130 раз быстрее, чем тиофан (№ 16), а в среде Ж' в  $2,5 \cdot 10^4$  и  $8 \cdot 10^5$  раз быстрее, чем циклопропан (№ 17) и спиропентан (№ 18), соответственно; <sup>14)</sup>  $k_{\text{Ж}}$  толуола, оцененный по данным /13/, равен -14,7. <sup>15)</sup> Оценено по данным /1/. <sup>16)</sup> Согласно /1/ циклопентан обменивается в  $1,6 \cdot 10^4$  раз медленнее циклопропана (№ 17). <sup>16)</sup> Согласно /12/ скорость дейтерообмена соединений № 20 и № 21 в 30 и  $6 \cdot 10^4$  раз выше, чем у сульфолана (№ 9).

---

образом корреляционного соотношения (1)

$$\lg k = -15,2 + 20,0 \Sigma \sigma^- (\sigma^0) \quad (r = 0,982, n = 11) \quad (1)$$

которое удовлетворительно передает ход изменения кинетической  $\text{CH}$ -кислотности алициклов (рис.1), близки к найденным ранее для обменной реакции в серии замещенных метанов ( $\rho^- = 14,6$ )/13/. В большинстве случаев аналогичными являются и выводы, следующие из анализа полученных корреляционных зависимостей: влияние электроноакцепторных заместителей определяется их  $\text{J}$ -,  $\text{M}$ - и  $\text{C}$ -эффектами и передается  $\sigma^-$ -постоянными, тогда как электронодоноры проявляют индукционный и мезомерный эффект, коррелируемый постоянными  $\sigma^0$ ; электронный эффект двух заместителей у реакционного центра отвечает либо аддитивной сумме соответствующих  $\sigma^-$ -постоянных, либо (в случае двух  $\text{C}$ -заместителей) - сумме ( $\sigma^- + \sigma^0$ ) постоянных.

Таким образом, результаты корреляционного анализа свидетельствуют о том, что общий характер электронных влияний в сравниваемых реакционных сериях является однотипным и в большинстве исследованных соединений замыкание молекулы в пятичленный цикл не вызывает существенных изменений в механизме активации реакционного центра. Среди исследованных соединений существенные отклонения от корреляционной прямой имеют место лишь в трех случаях (№ 8, 9, 15). Данные по кинетической  $\text{CH}$ -кислот-

ности сульфолана и окиси тиофана удовлетворяют соотношению (1) при замене  $\sigma^-$ -постоянных сульфоновой и сульффиновой группировок постоянными  $\sigma^0$ . Вероятной причиной наблюдаемого элиминирования вклада эффекта прямого полярного сопряжения является неблагоприятная геометрическая конфигурация указанных циклических соединений, приводящая к усилению отталкивания между карбанионным зарядом и неподеленными парами кислорода. Это заключение согласуется с установленным методом ПМР для ряда циклических сульфонов и сульфоксидов фактом стереоселективности обменного процесса атомов водорода в  $\alpha$ -положении гетероциклического кольца /8-11/\*.

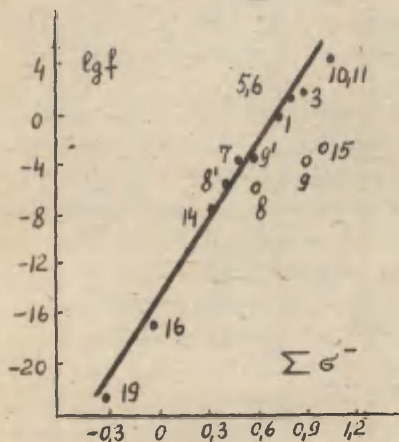


Рис.1. Корреляция констант скорости дейтерообмена  $\sigma^-$ -постоянными.

Нумерация соответствует табл.1.

Как и в исследованном ранее случае дейтерообмена ациклических "ониевых" соединений типа  $(\text{CH}_3)_n \text{M}^+ \text{X}^-$  /13-15/, эффект заряженного заместителя на кинетическую  $\text{SH}$ -кислотность циклического катиона сульфония не соответствует уравнению (1). Существенное замедление

\*Согласно /4-11/ подвижность  $\alpha$ -атомов водорода, занимающих транс-положение по отношению к неподеленной паре гетероатомной группировки, выше, чем у цис-изомеров.

обменного процесса связано, вероятно, с комбинированным действием двух факторов:

а) обусловленным циклизацией неблагоприятным расположением связи СН по отношению к неподеленной паре  $S^+$ -атома, что ведет, в частности, к возникновению стереоселективности обменной реакции  $\alpha$ -атомов водорода /4-7/;

б) уменьшением электроноакцепторного действия заряженного заместителя за счет частичной нейтрализации заряда на атоме  $S^+$  при его взаимодействии с зарядом внешнесферного аниона /14-17/. Согласно /13-15/ последний фактор ответственен за уменьшение скорости дейтерообмена "ониевых" соединений с открытой цепью ( $\Delta\epsilon \approx -0,3$ ). Судя по величине отклонения от корреляционной прямой рис.1 ( $\Delta\epsilon \approx -0,4$ ) этот эффект играет доминирующую роль и в механизме дезактивации обменного процесса циклической соли сульфония.

С целью выяснения возможности квантово-химического описания наблюдаемого хода изменения констант скорости по методу CNDO/2 произведен расчет разностей между полными энергиями карбанионов и соответствующих нейтральных молекул ( $\Delta E$ ), а также величин зарядов у атомов водорода, участвующих в реакции дейтерообмена ( $q_H$ ). Для большинства нейтральных молекул была принята идеализированная геометрия, при которой все атомы C, O, N и S находятся в одной плоскости, все атомы водорода расположены попарно, симметрично относительно этой плоскости\*. Использованы следующие характерные для рассматриваемого класса соединений значения структурных параметров /21-28/:  $r_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $r_{C=C} = 1,37 \text{ \AA}$ ,  $r_{(C)-(C=C)} = 1,42 \text{ \AA}$ ,  $r_{C-O} = 1,43 \text{ \AA}$ ,  $r_{C=O} = 1,23 \text{ \AA}$ ,  $r_{C-S} = 1,84 \text{ \AA}$ ,  $r_{(S)-(C=C)} = 1,71 \text{ \AA}$ ,  $r_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$ ,  $r_{S=O} = 1,47 \text{ \AA}$ ,

---

\* Исключение составляет окись тиафана, для которой в согласии с /30-31/ атом кислорода считался выведенным из плоскости ( $\angle O\text{SC} = 107^\circ$ ).



$\angle \text{HCH} = 109,5^\circ$ ,  $\angle \text{CNC} = 112^\circ$ ,  $\angle \text{COC} = 112^\circ$ ,  $\angle \text{OSO} = 125^\circ$ ,  $\angle \text{CSC} = 94^\circ$ . В основу расчета циклопентана, циклопропана и спиропентана положены экспериментальные данные о геометрии молекул /25-27/. Для карбанионов принята модель, отвечающая полному отрыву протона связи C-H при сохранении неизменными остальных длин связей и валентных углов. Расчет серасодержащих соединений произведен как с учетом, так и без учета  $d$ -орбиталей атома серы. Расчет проведен на ЭВМ БЭСМ-6 по программе, составленной В.Я.Беспаловым.

Из табл.1 и рис.2 видно, что результаты расчета величин  $\Delta E$  и  $q_{\text{H}}$  удовлетворительно передают порядок изменения относительной подвижности атомов водорода в широком диапазоне СН-кислотных свойств как под влиянием изменений электронной природы одной или нескольких гетероатомных группировок, встроенных в цикл, так и в зависимости от положения обменивающихся атомов водорода в цикле:

$$E_{\text{H}}^{\text{f}} = 233,0 - 9,3 \Delta E \quad (\tau = 0,928, n=16) \quad (2)$$

$$E_{\text{H}}^{\text{f}} = 424,2 - 438,3 q_{\text{H}} \quad (\tau = 0,948, n=19) \quad (3)$$

При этом включение  $d$ -орбиталей не улучшает согласия результатов расчета с экспериментом во всех случаях, кроме 1,3-дитиолана (№ 14 в табл.1). Полученный результат подтверждает вывод работы /3/ о существенной роли  $d$ -орбиталей в стабилизации переходного состояния обменного процесса 1,3-дитиолана.

В соответствии с экспериментом находятся также результаты, характеризующие изменения индексов реакционной способности при переходе от пятичленных циклов к соединениям с открытой цепью. Малые различия между результатами расчета величин  $\Delta E$  и  $q_{\text{H}}$  для алициклов и дизамещенных метанов, являющихся их линейными аналогами (см.примечание 3 к табл.1), равно как факт близости угловых коэффициентов соотношений (2) и (3) и соответствующих зависимостей, установленных нами для моно- и дизамещенных метанов /28/, подтверждают сделанное выше

закключение о том, что эффект циклизации не вызывает существенных изменений механизма электронных взаимодействий в исследуемой серии пятичленных циклов.

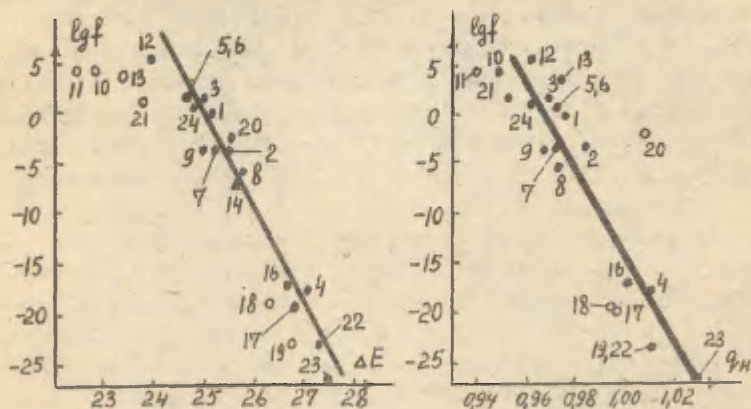


Рис.2. Зависимость между скоростью деутерообмена алициклических соединений и значениями  $\Delta E$  и  $\rho_H$ , вычисленными в рр-приближении.

Нумерация соответствует табл.1.

о - соединения, не включенные в корреляционную обработку.

Наконец, имеется полуколичественное соответствие между существенным понижением величин  $\Delta E$  и  $\rho_H$  и достигающим пяти порядков усилением СН-кислотности при переходе от полностью гидрированных к частично ненасыщенным циклам (РР 20,21 в табл.1). Указанное усиление СН-кислотности связано с образованием в переходном состоянии протяженной системы сопряжения



обуславливающей собой дополнительную стабилизацию карбаниона.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют об определенном успехе квантово-химического подхода при оценке относительной СН-кислотности пятичленных насыщенных гетероциклов. Вместе с тем необходимо отметить, что ввиду известного недостатка метода СНДО/2, несколько преувеличивающего роль межэлектронного отталкивания, попытка его применения для описания экспериментально обнаруженной тенденции к усилению СН-кислотности при уменьшении размера насыщенного цикла не приводит к положительному результату (см., например, /29/ и наши данные по циклопентану, циклопропану и спиропентану).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Большинство исследованных соединений синтезировано по известным в литературе прописям. Методика изучения обменной реакции описана ранее /32/. Содержание дейтерия определялось обычно методом низковольтовой масс-спектрометрии, за исключением молекулы пирролидона-2 (№ 7 в табл.1). Содержание дейтерия в пирролидоне-2 определено методом спектрального эмиссионного анализа воды, полученной после его сжигания (дейтерий из ND-группы был предварительно отмыт путем многократной обработки "легким" этанолом).

#### Л и т е р а т у р а.

1. A. Streitwieser, J. Richard, J. Am. Chem. Soc., 91, 529 (1969).
2. W. H. Sachs, Tetrahedron, 24, 6287 (1968).
3. S. Oae, W. Tagaki, A. Ohno, Tetrahedron, 20, 427 (1964).
4. G. Barbarella, A. Garbesi, A. Fava, Helv. Chim. Acta, 54, 341, 2297 (1971).
5. A. Garbesi, G. Barbarella, A. Fava, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 155.
6. E. L. Eliel, Tetrahedron, 30, 1503 (1974).

7. O.Hofer, E.L.Eliel, J.Am.Chem.Soc., 95, 8075(1973).
8. S.Bradamante, S.Maiorana, A.Mangia, G.Pagani, J.Chem.Soc., (B), 1971, 74.
9. L.A.Paquette, J.P.Freeman, J.Am.Chem.Soc., 93, 3216(1971).
10. R.R.Fraser, F.J.Schuber, Y.Y.Wigfield, J.Am.Chem.Soc., 94, 8795(1972).
11. B.J.Hutchinson, K.K.Andersen, A.R.Katritzky, J.Am.Chem. soc., 91, 3839(1969).
12. C.D.Broadus, Accounts Chem.Res., 1, 231(1968).
13. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Реакц.способн.орг.соед., 11, 429(1974).
14. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, Реакц.способн.орг.соед., 8, 787(1971).
15. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Б.Б.Алипов, Н.С.Колодина, Реакц.способн.орг.соед., 11, 443(1974).
16. G.Fraenkel, J.Chem.Phys., 39, 1614(1963).
17. G.Schiemenz, Angew.Chem.Intern.Ed., 7, 544(1968).
18. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд.Ростовского Университета, 1966.
19. S.Ehrenson, R.T.C.Brownlee, R.W.Taft, in Progress in Physical Organic Chemistry, Vol.10, New York, London, Sydney, Toronto, 1973.
20. A.B.Hörnfeldt, Arkiv Kemi, 29, 455(1968).
21. L.E.Sutton, Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, London, The Chem.Soc., (1958, 1965).
22. B.Bak, D.Christensen, W.Dixon, J.Mol.Spectr., 2, 124 (1962).
23. H.J.Geise, F.C.Mijlhoff, Rec.trav.chim., 90, 577(1971).
24. Z.Nahlovsky, B.Nahlovsky, H.M.Seip, Acta Chem.Scand., 23, 3934(1969).
25. Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П.Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, Изд.Наука, М., 1970.
26. O.Bastiansen, F.N.Fritsch, H.Hedberg, Acta Cryst., 17, 538(1964).
27. G.Dallinga, R.K.Draai, L.H.Toneman, Rec.Trav.Chim., 87, 897(1968).



28. Н.Н.Зацепина, А.А.Кане, И.Ф.Тупицын, Реакц.способн. орг.соед., 12, 177 (1975).
29. R.G.Iesaitis, A.Streitwieser, Theor.Chim.Acta 17, 165 (1970).
30. R.Hoffman, H.Fujimoto, J.R.Swenson, Chin-Chuen Wan, J.Am.Chem.Soc., 25, 7644(1974).
31. M.J.Cook, A.P.Tonge, J.Chem.Soc., Perkin Trans.2,1974, 767.
32. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, в сб."Химия и технология изотопов", вып.56, Изд., "Химия", 1967.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ТРАНС-СТИЛЬБЕНА И СХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова

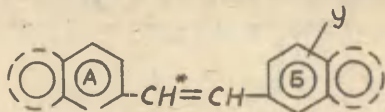
Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 25 июня 1975 г.

Изучена кинетика дейтерообмена  $\alpha$ -атома водорода виниленовой группы широкой серии гетероароматических производных транс-стильбена и сходных соединений в спиртовом растворе алкоголята калия и найдены корреляционные соотношения, описывающие влияние заместителей (гетероатомов) на кинетическую СН-кислотность. На основании этого, а также данных о характере дифференцирующего действия растворителя и о величине кинетического изотопного эффекта сделано заключение, что в механизме активации реакционного центра винильного типа прослеживаются черты сходства с процессами дейтерообмена как алифатических, так и ароматических связей СН.

После работы Крама с сотр./1/, в которой на примере простейших стильбеновых систем было проведено сравнение кинетической СН-кислотности винильной и аллильной группировок, а также выявлены некоторые характерные черты механизма основного дейтерообмена в таких системах, этот тип обменных процессов привлекает к себе внимание исследователей (см., например, /2-6/). До сих пор, однако, почти не изученным остается вопрос о характере зависимости протонной подвижности от электронного строения молекул. Имеющиеся в литературе данные являются разрозненными и ограничены исследованием влияния отдельных полярных заместителей (галогены /2/,  $-\text{CN}$  /3/,  $-\text{COC}_6\text{H}_5$  /4,15/,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{SOR}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$  /5,6/), непосредственно связанных с виниленовым фрагментом.

В настоящей работе изучена кинетика основного дейтерообмена  $\alpha$ -атома водорода в широкой серии гетероароматических аналогов транс-стильбена и некоторых их производных













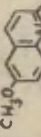

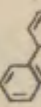

Выбранные объекты исследования позволяют последовательно проследить особенности механизма передачи электронных влияний на винильный реакционный центр, обусловленные изменением природы и положения одного или двух гетероатомов в кольце А, или положением полярного заместителя в кольце Б, а также изменениями области  $\pi$ -сопряжения при аннелировании дополнительных бензольных колец в подсистемах А или Б.

Большая часть кинетических измерений выполнена в спиртовом растворе алкоголята калия. Результаты исследования представлены в табл.1 и 2. Из сравнения данных по дейтерообмену 2-стирилпиридин-N-окиси, специфически "меченной" дейтерием в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях виниленовой группы (№ 17 в табл.1) следует, что скорость обменного процесса в первом случае, по крайней мере, в  $10^6$  раз выше, чем во втором. Столь высокая селективность обменной реакции дает возможность изучать изменения подвижности  $\alpha$ -атома водорода при "прямом" проведении обменной реакции (донор дейтерия - растворитель)<sup>ж</sup>.

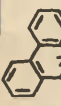







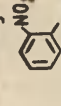





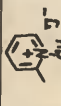

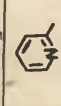
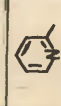

<sup>ж</sup> Следует отметить, что, хотя катализируемый основаниями изотопный обмен цис- и транс-стильбенов может сопровождаться их частичной изомеризацией /1/, контрольные опыты, проведенные нами с "легкими" соединениями в "легком" растворителе показали, что в выбранных условиях скорость обменного процесса исследуемых соединений так же, как и скорость родоначального соединения этого ряда - стильбена/1/, значительно превышает скорость изомеризации и поэтому осложнения, связанные с конфигурационной неустойчивостью молекул, в данном случае не являются существенными.

Таблица 1.

Изотопный обмен  $\alpha$ -атома водорода гетероароматических производных транс-стильбена в растворе 0,6N  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$

№ п/п	$R_1 \quad \alpha \quad R_2$ $\text{CH=CH}$		$t, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5$ $\text{сек}^{-1}$	$E$ , ккал моль	$\lg A$	$-\lg k_{250}$	$\text{OH}_2^{1)}$ $- \lg k_{250}$	Способ синтеза
	$R_1$	$R_2$							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1			180 160 145	3,0 0,73 0,24	27,0	9,2	10,6	8,2	/21/
2			160 140 120	18,0 5,3 1,4	21,6	7,2	8,7	6,3	/22/
3			160 140 120	30,0 8,1 2,0	22,9	8,5	8,3	5,4	/21/
4			105 90 75	8,7 2,6 0,61	23,6	9,7	7,6	5,1	/25/
5			160 140 120	24,0 8,3 2,6	18,8	5,7	8,1	5,7	/21/
6			140 120 105	3,5 0,6 0,1	29,3	11,6	10,5	7,2	/21/
7			160 140 115	16,0 5,7 1,1	19,7	5,6	9,8	6,4	/21/



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
8			140 120 100	16,0 14,2 1,3	17,1	5,2	7,4	5,1	/21/
9			75 60 45	12,0 13,5 1,0	18,3	7,5	5,9	3,5	/26/
10			60 50 40	13,0 13,4 2,1	18,9	8,5	5,4	3,2	/27/
11			120 105 90	17,0 13,8 0,74	29,5	12,6	9,1	5,6	/28/
12			120 105 85	8,1 2,3 0,4	24,0	9,4	8,2	4,9	/29/
13			45 30	9,6 4,0	(11,2)	(3,7)	3,74	1,1	/30/
14			50 40 30	15,0 7,1 2,7	15,7	7,3	4,2	1,6	/24/
15			20 10 0	16,0 9,9 2,7	14,2	6,7	-	-	10)
16		-H	140 120 105	13,0 2,5 0,7	25,7	9,6	9,1	-	-
17			80 65 50	11,0 3,0 0,8	19,7	8,3	6,1	3,5	/24/

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18		 7)	95 80 85	9, 2, 7, 7 0, 1	21, 3	8, 5	7, 1	3, 8	/22/
19		 8)	150 135	4, 7 1, 5	-	-	-	15, 9	-
20		-H 8)	150 135	5, 6 1, 9	-	-	-	-	-
21			70 55 20	12, 0 4, 9 1, 7	13, 9	5, 0	5, 2	3, 7	/24/
22		 9)	30 15 0	10, 0 4, 2 1, 2	-	-	-	2, 7	/31/
23			180	5, 8	-	-	-	-	11)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
24			180 160	6,0 1,8	-	-	-	-	11)

1) Скорость дегтеробмена соответствующих метильных производных ( $R_1-CH_3$ ) в растворе 0,57н  $C_2H_5OK + C_2H_5OD$  /7, 8, 12/. Кинетика дегтеробмена 1-метилнфтолина изучена нами совместно с А.В.Кировой ( $t_0$  к  $10^5$ , сек $^{-1}$ ): 65, 11; 50, 2,7; 35, 0,5 ( $E = 21$ , ккал,  $\log A = 9,7$ ).

2) При изотопном обмене 2-стирил- $\alpha$ -(Д,Т)-бензоказола (60°) с раствором 0,6н  $CH_3OK + CH_3OH$   $k_D = 5 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ,  $k_T = 5,8 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ,  $k_D/k_T = 0,9$ ; в обменной реакции 2-стирил- $\alpha$ -(Д,Т)-хинолин-N-окиси (50°)  $k_D = 1 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ ,  $k_T = 8 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ,  $k_D/k_T = 1,2$ .

3) В растворе 0,1н  $CH_3OK + CH_3OD$  4) В растворе 0,6н  $CH_3OK + CH_3OD$ .

5) В растворе 0,1н  $(C_2H_5)_3N + CH_3OD$ . 6) В растворе 0,1н  $C_2H_5OK + C_2H_5OD + ДМФА$  (1:3) при 20° к  $8 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ .

7) Для 2-стирил- $\beta$ -(Д)-пиридин-N-окиси не наблюдается обмена при 180° ( $k < 10^{-7}$  сек $^{-1}$ ).

8) В растворе 0,1н  $C_2H_5OK + C_2H_5OD + ДМСО-D_6$  (1:5). В тех же условиях для толуола ( $t_0$  к  $10^5$  сек $^{-1}$ ): 150, 10; 135, 2,3 /33/.

9) В растворе 0,05н  $CH_3OK + CH_3OD + CH_3Cl_3$  (2:1). 10) Получено кватеризацией стирилипидина.

11) Получены деокислением /32/ соответствующих N-окисей (табл.2).

Как видно из рис.1, наблюдаемые изменения кинетической СН-кислотности транс-стильбазолов, различающихся строением гетероароматического фрагмента молекулы (ядро А) удовлетворительно коррелируют с нуклеофильными  $\sigma^-$ -постоянными, свидетельствуя тем самым о существенном вкладе эффекта прямого полярного сопряжения в механизм стабилизации переходного состояния обмена  $\alpha$ -атома водорода виниленовой группы.

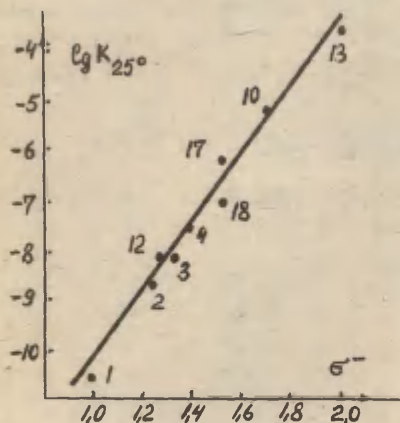


Рис.1 Зависимость  $\lg k$  от  $\sigma^-$  для дейтериеобмена  $\alpha$ -атома водорода.  
Нумерация соответствует табл.1;  $\sigma^-$ -постоянные взяты из /7-9/.

Эти данные резко контрастируют с результатами корреляционной обработки констант скорости дейтериеобмена ароматических связей СН замещенных бензолов и их гетероаналогов, где атом углерода реакционного центра также находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, но его активация происходит преимущественно по индукционному механизму (см., например, /7,10,11/).

Вместе с тем рассматриваемые системы по ацидирующему влиянию различных структурных факторов обнаруживают значительное сходство с соответствующими метильными производными ароматических гетероциклов /7,8,12/. Действительно, в обеих реакционных сериях электронное влияние заместителей (гетероатомов) характеризуется од-



нотипными корреляционными зависимостями (25°C)<sup>‡</sup>.

$$\lg k_{\alpha\text{-CH}} = -16,9 + 6,7\sigma^- \quad (1)$$

$$(r = 0,985, \quad s = 0,4, \quad n = 10)$$

$$\lg k_{\text{CH}_3} = -15,9 + 7,6\sigma^- \quad (2)$$

Аналогичным образом сказываются на усилении СН-кислотных свойств  $\alpha$ -винильного и метильных атомов водорода изменения электронного строения, связанные с расширением области  $\pi$ -сопряжения в конденсированных гетероароматических молекулах. Отмеченное сходство проявления электронных эффектов находит свое отражение в существовании линейной зависимости

$$\lg k_{\alpha\text{-CH}} = -2,6 + \lg k_{\text{CH}_3} \quad (r=0,979, \quad s=0,46, \quad n=16) \quad (3)$$

которая справедлива для всех исследованных соединений (рис.2).

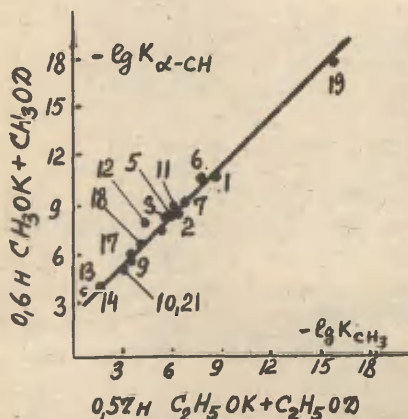
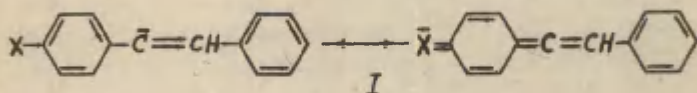


Рис.2.Зависимость между скоростью дейтериеобмена  $\alpha$ -винильного и метильных атомов водорода. Нумерация соответствует табл.1.

<sup>‡</sup>Соотношениям (1) и (2) удовлетворяют константы скорости дейтериеобмена, измеренные в растворах (0,6N  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$ ) и (0,57N  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ) /7,12/, соответственно. Отражающееся на величине  $\lg k_0$  усиление СН-кислотности, обусловленное переходом от первой среды к второй, отвечает фактору  $\Delta \lg k \sim 0,8$ .

Сказанное выше дает основание для заключения, что состояние гибридизации атома углерода не является решающим фактором в изменении относительной кинетической СН-кислотности сравниваемых серий соединений. В терминах метода валентных схем стабилизация переходного состояния дейтерообмена гетероаналогов стильбена по механизму сопряжения, лежащая в основе почти одинаковой легкости образования винильных анионов и анионов бензильного типа, может быть интерпретирована как результат увеличения веса линейной структуры аллена в резонансном гибриде 1/1/ при наличии в кольце А заместителя, проявляющего -С-эффект



Для лучшего понимания стадийного механизма обменной реакции винильных атомов водорода представляют интерес данные измерений первичного кинетического эффекта (КИЭ) субстрата. Близкие к единице значения КИЭ при дейтеро-(третий)обмене 2-стирилбензоксазола- $\alpha$ -Д,Т и 2-стирилхинолин-N-окиси- $\alpha$ -Д,Т (№ 10 и 14 в табл.1) служат указанием на повышенную по сравнению с метильными производными гетероциклов ( $k_D/k_T \approx 2+2,5$ ) /8,13/ роль механизма „внутреннего возврата” /3,14, 8/, маскирующего истинный изотопный эффект на стадии разрыва связи СН. Это, по-видимому, связано с более сложной и стерически более напряженной геометрией переходного состояния обменной реакции стильбеновых систем, вследствие чего ее скорость в большей степени зависит от переориентации стабилизирующих карбанион молекул растворителя и возможности их ухода из сольватной оболочки. Данная интерпретация согласуется с тем, что происходящее при изменении природы реакционного центра понижение скорости обменного процесса  $\alpha$ -винильного атома водорода по сравнению с метильными (см.табл.1), как правило, почти

целиком вызвано уменьшением энтропийного члена /16/.\*

В отмеченных особенностях стадийного механизма реакции стильбеновых систем обнаруживает сходство с обменной реакцией ароматических связей СН. Сходство с последними прослеживается также в характере дифференцирующего действия апротонного растворителя на кинетическую СН-кислотность. Известно /17-20/, что изменение состава среды за счет добавления в спиртовый раствор алкоголята калия апротонного растворителя (ДМСО, ДМФА) по разному отражается на скорости дейтерообмена алифатических и ароматических связей СН. В частности, при переходе от раствора  $RO^- + ROD$  к раствору  $RO^- + ROD + ДМФА(1:3)$  константа скорости дейтерообмена метильной группы N-окиси 2-метилпиридина возрастает более, чем в тысячу раз /19/, тогда как скорость дейтерообмена ароматических связей СН в положении 2 кольца N-окиси пиридина увеличивается всего лишь в 7-10 раз /20/. Хотя в общем случае наблюдаемые различия определяются конкуренцией нескольких элементарных процессов, применительно к рассматриваемым системам наиболее существенную роль, по-видимому, играют изменения эффекта сольватации, которые связаны со степенью локализации у реакционного центра заряда, возникающего в переходном состоянии реакции обмена /18/. Судя по тому, что влияние добавок апротонного растворителя (ДМФА) на скорость дейтерообмена 2-стирилпиридин-N-окиси ( $k_{од+дмфа}/k_{од} \sim 10$ , табл.1) практически

\*Как и в исследованных ранее гетероциклах и их метильных производных /16/ в рассматриваемой реакционной серии не наблюдается простой компенсационной зависимости между параметрами активации ( $\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$ ), но имеется взаимосвязь между характеристиками сольватационного вклада в эти величины ( $\Delta H^{внешн.}, \Delta S^\ddagger$ ). В настоящей работе не проводится детального анализа указанной зависимости, поскольку общие тенденции изменения параметров активации под влиянием заместителей в серии стильбазолов сходны с таковыми для их гетероароматических аналогов, а последние достаточно подробно рассмотрены в сообщении /16/.

идентично наблюдаемому при дейтерееобмене *N*-окиси пиридина, вклад эффекта сольватации в процесс перестройки переходного состояния обменной реакции  $\alpha$ -винильного атома водорода соизмерим с тем, который вносится сольватацией при дейтерееобмене ароматических связей  $\text{CH}$ .

Таким образом, рассмотрение всей совокупности данных по изменению подвижности  $\alpha$ -винильного атома водорода в производных стильбена с варьируемой структурой гетероатомного фрагмента дает основание для заключения, что в соответствии со спецификой электронного строения винильного реакционного центра в обменной реакции рассматриваемого типа прослеживаются черты сходства с процессами дейтерееобмена как алифатических, так и ароматических связей  $\text{CH}$ .

Исследование кинетики дейтерееобмена  $\alpha$ -винильного атома водорода в соединениях с варьируемой электронной структурой фрагмента Б (табл. 1 и 2) позволяет указать на следующие отличительные признаки механизма активации реакционного центра в таких системах:

а) Влияние заместителей в бензольном кольце 2-стирилпиридин-*N*-окиси на подвижность  $\alpha$ -атома водорода зависит от их индукционного и мезомерного эффектов и может быть коррелировано  $\sigma^0$ -постоянными (рис.3)

$$\lg k = -6,0 + 2,6 \sigma^0 \quad (Z = 0,995, S = 0,09, r = 11) \quad (4)$$

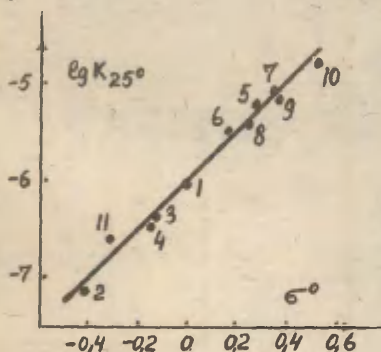
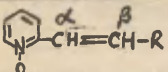

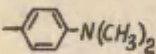
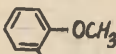
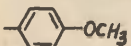





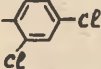
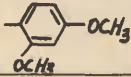





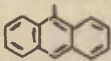
Рис.3. Корреляция констант скорости дейтерееобмена  $\alpha$ -атома водорода  $\sigma^0$ -постоянными заместителя в кольце Б. Нумерация соответствует табл.2.



Таблица 2.

Изотопный обмен  $\alpha$ -атома водорода производных  
2-стирилниридин-N-окиси в растворе  $0,6\text{нCH}_3\text{OK}+\text{CH}_3\text{OD}$

№ п/п		$t$	$k \cdot 10^5$	$E$	$\lg A$	$-\lg k_{25^\circ}$
	R	$^\circ\text{C}$	$\text{сек}^{-1}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$		
1	2	3	4	5	6	7
1		80 65 50	11,0 3,0 0,8	19,7	8,3	6,1
2		95 80 65	5,0 1,5 0,4	20,8	8,05	7,2
3		95 80 65	15,0 5,6 1,6	18,4	7,1	6,4
4		95 80 65	20,0 6,0 1,5	21,0	8,9	6,5
5		65 50 35	13,0 4,6 1,6	14,4	5,4	5,2
6		70 60 50	11,0 4,7 1,7	20,5	9,5	5,5
7		60 45 30	15,0 5,1 1,4	15,8	6,5	5,1
8		60 45 35	10,0 2,7 1,1	17,9	7,7	5,4
9		60 50	15,0 6,5	(17,8)	(7,9)	5,2
10		25	1,8	-	-	4,8
11		90 65	9,0 2,6	-	-	6,4
12		75 65 50	12,0 5,8 2,0	16,1	6,1	5,7

1	2	3	4	5	6	7
13		95 80 65	18,0 3,9 0,7	-	-	6,6
14		90 70 55	19,0 5,1 1,7	16,4	6,0	6,0
15		105 90 75	11,0 4,3 1,5	17,4	6,1	6,7

1) Синтез соединений см./24/.

Таким образом, наличие мостиковой винильной  $\beta=CH-$  связи резко понижает проводимость электронных влияний из кольца Б ( $\rho_B / \rho_A \approx 0,4$ ).

б) Замена одного из  $\beta$ -атомов водорода в стироле и его производных на фенильный радикал, а также дальнейшее расширение области  $\pi$ -сопряжения системы Б за счет аннелированных бензольных колец не вызывает существенного ускорения реакции (ср. РР 19,20 и 1,23,24 в табл.1), а в некоторых случаях (РР 1,14,15 в табл.2) даже тормозит процесс обмена.

В основе такого необычного для карбанионных процессов изменения констант скорости, вероятно, лежит стерический эффект. Увеличение объема ароматического фрагмента и возможность стерического отталкивания между  $\beta$ -атомом водорода виниленовой группы и пери-атомами водорода бензольных колец, видимо, вызывает (или усиливает) акопланарность стильбеновой системы\* в целом и, тем самым, обуславливает дестабилизацию переходного состояния реакции.

\* В основном состоянии геометрия молекулы стильбена близка к плоской /26,27/.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Все исследованные соединения получены путем конденсации соответствующих метильных производных гетероароматических соединений с ароматическими альдегидами (ссылки на конкретный способ синтеза даны в табл.1 и 2).

Методика изучения обменной реакции описана ранее /28/. Содержание дейтерия определялось по изменению коэффициента экстинкции полосы неплоского деформационного колебания транс-виниленовой группы ( $\nu \sim 960 \text{ см}^{-1}$ ). ИК-спектры анализируемых веществ снимались в растворе хлороформа при концентрации  $\sim 0,3 \text{ м/л}$  и толщине слоя  $100 \mu$ .

## Л и т е р а т у р а.

1. D.H.Hunter, D.J.Cram, J.Am.Chem.Soc., 86, 5478 (1964).
2. D. Daleze, H.G.Viehe, G.Chiurdoglu, Tetrah.Lett., 1969, 3925.
3. H.M.Walbersky, L.M.Turner, J.Am.Chem.Soc., 94, 2273 (1972)
4. J.Warkenti, L.K.M.Lam, Can.J.Chem., 42, 1676 (1964).
5. C.D.Broadus, Accounts Chem.Res., 1, 231 (1968).
6. G.Maccagnani, F.Taddei, Boll.Sci.Fac.chim.industr.Bologna, 26, 71, 83 (1968).
7. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, ХГС, № 12, 1587 (1974).
8. Н.Н.Зацепина, Ю.Л.Каминский, И.Ф.Тупицын, Реак.способн.орг.соед., 4, 433 (1967).
9. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Ю.Л.Каминский, Н.С.Колодина, Реакц.способн.орг.соед., 6, 766 (1969).
10. A.I.Shatenstein, Adv.Phys.Org.Chem., 1, 155 (1963).
11. A.Streitwieser, Jr., I.H.Hammons, in Progr.Phys.Org.Chem., 3, 41 (1965).
12. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, Реакц.способн.орг.соед., 9, 195 (1972).

13. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, *ЖОХ*, 33, 2705 (1963); 34, 4067, 4073 (1964).
14. Д.Крам, Основы химии карбанионов, Мир, М., 1967.
15. J.F.Arnett, H.M.Walborsky, *J.Org.Chem.*, 37, 3678 (1972).
16. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, *Реакц.способн.орг.соед.*, 5, 636 (1968).
17. А.И.Шатенштейн, И.А.Романский, И.О.Шапиро, *Реакц.способн.орг.соед.*, 7, 337 (1970).
18. Ю.И.Раннева, А.И.Шатенштейн, *ЖОХ* 42, 2250 (1972).
19. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, *Реакц.способн.орг.соед.*, 5, 70 (1968).
20. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, *Реакц.способн.орг.соед.*, 5, 806 (1968).
21. S.Skaup, K.Böhm, *Ber.*, 59, 1013 (1926).
22. A.R.Katritzky, P.Simans, *J.Chem.Soc.*, 1960, 1518.
23. С.Е.Kaslow, R.D.Stayner, *J.Am.Chem.Soc.*, 67, 1716 (1945).
24. K.Ramakah, V.R.Sumvasan, *Indian J.Chem.*, 1, 351 (1963).
25. S.Skidmore, E.Tidd, *J.Chem.Soc.*, 1959, 1641.
26. А.М.Киприянов, А.Я.Ильченко, *ЖОХ*, 35, 498 (1965).
27. D.Brown, G.Kon, *J.Chem.Soc.*, 1948, 2147.
28. S.Roseman, *J.Am.Chem.Soc.*, 75, 3855 (1953).
29. P.Ruggli, A.Staub, *Helv.Chim.Acta*, 20, 43 (1937).
30. J.Thiele, R.Escales, *Ber.* 34, 2843 (1901).
31. А.С.Елина, Л.Г.Цирульникова, *ХГС*, 1966, 275.
32. М.Намана, *J.Pharm.Soc.Japan*, 71, 263 (1951).
33. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, *Реакц.способн.орг.соед.*, 11, 429 (1974).
34. W.J.Nehre, L.Radom, J.A.Pople, *J.Am.Chem.Soc.*, 94, 1496 (1972).
35. I.R.Ager, L.Phillips, *J.Chem.Soc., Perkin II*, 1972, 1975.
36. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, в сб. "Химия и технология изотопов", стр.117, 125, Изд. "Химия", Ленинград (1967).



УДК 547.541.124+547.022+541.127

# ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОНАХ.

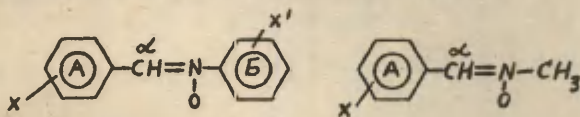
Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Е.А.Медянцева,  
И.М.Андреева, В.И.Минкин

Государственный институт прикладной химии, г.Ленинград,  
Ростовский-на-Дону Государственный университет, г.Рос-  
тов-на-Дону

Поступило 25 июня 1975 г.

Изучена кинетика изотопного обмена  $\alpha$ -метиново-  
го и  $N$ -метильных атомов водорода замещенных  
 $N, \alpha$ -дифенил- и  $N$ -метил- $\alpha$ -фенилнитронов в спирто-  
вом растворе алкоголята калия. Показано, что ос-  
новной вклад в изменение свободной энергии актива-  
ции обменного процесса вносит электроноакцепторный  
эффект  $N$ -окисной группировки. Влияние заместите-  
лей из фенильных колец на кинетическую  $CH$ -кислот-  
ность коррелируется  $\sigma^0$ -постоянными.

В предыдущей работе /1/ рассмотрен механизм элект-  
ронных влияний на подвижность атомов водорода винилено-  
вой группы в стильбене и его производных, содержащих  
заместители или гетероатомы в ароматических кольцах.  
Влияние гетероатомных группировок, встроенных в виниле-  
новый фрагмент молекулы, практически не изучено. В на-  
стоящей работе предпринята попытка исследования этого  
вопроса на примере реакции изотопного обмена водорода  
серии  $N, \alpha$ -дифенил- и  $N$ -метил- $\alpha$ -фенилнитронов



Имеющийся литературный материал свидетельствует о высо-

кой чувствительности спектроскопических и физико-химических характеристик ароматических нитронов и сходных соединений к изменениям электронного строения их молекул (см., например, результаты полярографического исследования /2/, данные по ЯМР-, ИК- и УФ-спектрам /3-10/, дипольным моментам /8-11/ и константам основной диссоциации /12-13/).

Проведенное кинетическое исследование показало, что в спиртовом растворе алкоголята калия ароматические нитроны в сравнительно мягких условиях способны замещать метиновый атом водорода и водород N-метиловой группы на дейтерий из спирта (табл. 1 и 2).

Как видно из табл.1, введение N-окисной группы в вириленовый фрагмент молекулы резко повышает подвижность  $\alpha$ -атома водорода по сравнению с незамещенной молекулой стилибена. наблюдаемый электронный эффект N-окисной группы по порядку величины ( $\Delta \lg k \approx 13$ ) близок к тому, который имеет место при дейтерообмене ароматических N-окисей ( $\Delta \lg k_{50^\circ} = \lg k (N\text{-окись пиридина}) - \lg k (\text{бензол}) \approx 10$  для орто-атомов водорода кольца /14-16/;  $\Delta \lg k_{25^\circ} = \lg k (N\text{-окись } \alpha\text{-пиколина}) - \lg k (\text{толуол}) \approx 12$  при дейтерообмене метиловой группы в положении 2 /14, 17/).

Судя по тому, что общий диапазон изменений констант скорости под влиянием всех прочих изменений электронного строения молекулы нитрона, включающих варьирование заместителей в кольце А или Б и замену кольца Б на метильный радикал, не превышает пяти порядков (табл. 1 и 2), эффект N-окисной группы, непосредственно связанной с реакционным центром, вносит основной вклад в изменение свободной энергии активации обменного процесса.

Как видно из рис.1, электронный эффект заместителей в ароматическом кольце А на скорость дейтерообмена  $\alpha$ -атома водорода в дифенилнитронах коррелируется  $\sigma^0$ -по-

Таблица 1.

Изотопный обмен  $\alpha$ -атома водорода N,  $\alpha$ -дифенилнитронов в растворе  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$

№ пп	Соединение	$[\text{CH}_3\text{OK}]$ моль/л	$t$ , $^{\circ}\text{C}$	$k \cdot 10^5$ сек $^{-1}$	$-\lg k_{25}^{\circ}$ <sup>2)</sup>
1		0,6	50 35 20	18,0 3,7 0,6	4,9
2		0,002	15 0	11,0 1,7	(1,1)
3		0,01	65 50 35	12,0 6,2 2,0	(3,4)
4		0,01	50 35 25	15,0 3,4 0,9	(3,3)
5		0,6	50 30 15	26,0 3,0 0,5	4,7
6		0,6	30 15	17,0 6,0	3,9
7		0,6	50 25	5,7 0,4	5,4
8		0,6	60 50 40	11,0 3,7 1,0	5,9
9		0,6	85 75 60	9,0 3,9 1,1	6,6
10		0,6	55 40	13,0 2,0	5,4
11		0,6	50 40	14,0 3,7	5,0
12		0,6	50 25	1,9 0,13	5,9
13		0,6	25	-	(17,5) <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Параметры активации (№ соединения; E, ккал/моль;  $\lg A$ ):

1, 21,2, 10,6; 5, 21,1, 10,7; 8, 24,9, 12,4; 9, 19,9,8,0

<sup>2)</sup>  $[\text{CH}_3\text{OK}] = 0,6$  моля/л. <sup>3)</sup> Оценено из соотношения Гаммета по данным работы /1/.

СТОЯННЫМИ<sup>§</sup>

$$\lg k = -5,2 + 3,0 \sigma^{\circ} \quad (Z = 0,979, n = 10) \quad (1)$$

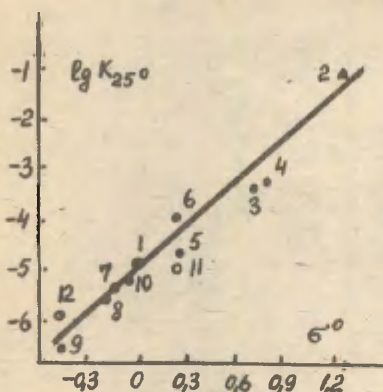


Рис. 1. Зависимость между скоростью дейтериеобмена  $\alpha$ -атома водорода в дифенилнитронах и  $\sigma^{\circ}$ -постоянными.

Нумерация соответствует табл. 1.

o - заместитель X'.

Аналогичная зависимость в серии замещенных стильбенов имеет вид /1/:

$$\lg k = -16,9 + 6,7 \sigma^{\circ} \quad (2)$$

Таким образом, введение N-окисной группы более чем в два раза понижает чувствительность метинового атома к электронным эффектам заместителей из кольца A. Вероятная причина состоит в том, что вследствие смещения значительной части электронной плотности с метинового реакционного центра на N-окисную группу, карбанионное переходное состояние обменного процесса в нитронах является более "ранним" и в соответствии с принципом Хаммонда менее селективным, чем при дейтериеобмене стильбена и его производных.

Хотя обменные реакции нитронов, содержащих замести-

<sup>§</sup> Исключение составляет нитро-группа в положении 2, влияние которой передается уравнением (1) при использовании  $\sigma^{\circ}$ -постоянной.



тели в кольце Б, изучены нами менее подробно, из рис.1 видна возможность приближенного описания хода изменения констант скорости дейтерообмена этой группы соединений соотношением (1). Следовательно, в отличие от замещенных стильбенов, где  $\rho_A/\rho_B \approx 2,5$ , в нитронах  $\rho_A = \rho_B$ . Это свидетельствует о высокой подвижности электронной системы N-окисной группы, эффективное взаимодействие которой с реакционным центром, с одной стороны, и с кольцом Б, с другой стороны, обеспечивает наблюдаемое повышение проводимости электронных влияний из одной электронной подсистемы молекулы нитрона в другую. Заключение о взаимосвязанном характере электронных влияний в группировке  $-\text{CH}-\text{N}-$  подтверждается наличием линейной зависимости между константами скорости дейтерообмена  $\alpha$ -метинового атома водорода и величинами  $\rho K_a/12$ , характеризующими основные свойства N-окисной группы (рис.2)

$$\lg k = 0,5 - 0,74 \rho K_a^{\text{NO}} \quad (\tau = 0,984, n=5) \quad (3)$$

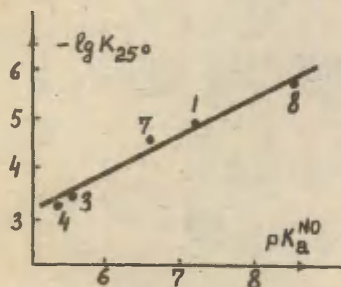


Рис.2. Зависимость между  $\text{CH}$ -кислотными и основными /12/ свойствами дифенилнитронов.

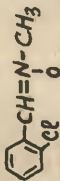
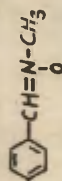
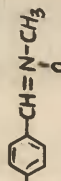
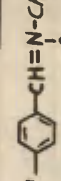
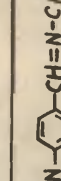
Нумерация соответствует табл.1.

Из сравнения данных по обменной способности N,  $\alpha$ -дифенил- и N-метил- $\alpha$ -фенилнитронов следует (табл. 1 и 2), что замена фенильного кольца Б на электронодонорную метильную группу в среднем в пять раз понижает подвижность метинового атома водорода. Константа реакции  $\rho$  при этом почти не изменяется (рис.3а)

$$\lg k_{25^0} = 5,5 + 2,26^0 \quad (\tau = 0,986, n=10) \quad (4)$$

Таблица 2.  
Изотопный обмен водорода N-метил- $\alpha$ -фенилнитрозов в растворе  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$

№ п/п	Соединение	α-CH			N-CH <sub>3</sub>					
		[CH <sub>3</sub> OK] моль/л	t, °C	κ.10 <sup>5</sup> сек <sup>-1</sup>	-lg κ 2) (25°)	[CH <sub>3</sub> OK] моль/л	t, °C	κ.10 <sup>5</sup> сек <sup>-1</sup>	-lg κ 2) (120°)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1		0,6	60 50 35	17,0 6,0 1,1	5,4	0,6	120 105 90	6,3 4,3 2,2	4,2	
2		0,01	40 30	11,0 5,4	2,6	-	-	-	-	
3		0,01	50 40	2,5 0,8	4,1	0,6	60 50 40	9,4 3,0 0,74	2,0	
4		0,01	50 40 30	6,7 1,7 0,6	3,8	0,1	60 50 40	9,4 3,0 0,74	1,5	
5		0,6	65 50 35	20,0 3,7 0,6	5,8	0,6	120	5,6	4,3	
6		0,6	65 50 40	8,3 1,6 0,5	6,2	0,6	120 105	6,5 3,8	4,2	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7		0,6	30 20 10	15,0 4,8 1,4	4,0	0,6	80 70 60	14,0 4,8 1,4	2,3
8		0,6	55 40	13,0 2,1	5,5	-	-	-	-
9		0,6	40 25 10	7,7 1,6 0,44	4,7	-	-	-	-
10		0,6	55 40 30	7,3 1,4 0,4	5,6	-	-	-	-
11		0,6	80 55 50	8,8 1,7 0,35	6,8	0,6	160 140 120	18,0 5,8 1,0	5,0

1) Параметр активации (E ооединения; E, ккал.моль<sup>-1</sup>;  $\Delta A$ ): 1, 22,3 10,9; 5, 23,9, 11,7; 6, 24,2, 11,6; 7, 20,2, 10,8; 9, 17,6, 8,2; 10, 23,2, 11,5; 11, 23,8, 10,7.

2)  $[CH_3OK] = 0,6$  моль/л.

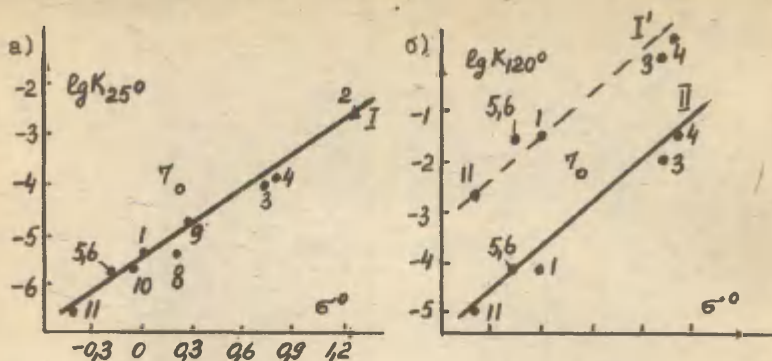


Рис.3. Корреляция констант скорости дейтериеобмена *N*-метил- $\alpha$ -фенилнитронов  $\sigma^0$ -постоянными.

I и I' - дейтериеобмен  $\alpha$ -атома водорода при 25° и 120°, соответственно.

II - дейтериеобмен атомов водорода *N*-метильной группы при 120°.

Нумерация соответствует табл.2.

Коррелируемая соотношением (5) скорость обменного процесса водорода *N*-метильной группы (рис.3б)

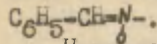
$$\lg k_{1200} = -3,9 + 2,8 \sigma^0 \quad (r = 0,992, n = 6) \quad (5)$$

в 100-250 раз ниже, чем у метинового атома водорода, но по крайней мере в  $10^6$  раз выше скорости дейтериеобмена метильных групп в *N*-окиси триметиламина<sup>‡</sup>. Столь резкое повышение кинетической *CN*-кислотности сравниваемых соединений указывает на возможность достаточно эффективной делокализации электронного заряда, возникающего в

<sup>‡</sup> Дейтериеобмен *N*-окиси триметиламина в растворе 0,1*n*  $C_2H_5OK + C_2H_5OD + DMSO-D_6$  (1:5) происходит со скоростью  $k = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$  (120°) /18/. В том же растворителе для толуола  $k = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$  (120°) /19/ и  $k = 5 \cdot 10^{-12} \text{ сек}^{-1}$  (25°) /17-19/, для нитрона (№ 7 в табл.1)  $k = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  (25°).



карбанионном переходном состоянии дейтерообмена нитронов, по сопряженной ароматической системе фрагмента



Наша попытка измерить кинетическую СН-кислотность азометина и его производных окончилась неудачей. Метинный атом водорода не вступает в обменное взаимодействие не только в кинетической области, отвечающей "нормальному" электроноакцепторному эффекту гетероатома азота (см., например, /14/), но и в значительно более жестких условиях<sup>‡</sup>. Несомненно, что, как и в случае обмена ароматических связей СН в положении 2 азотсодержащих гетероциклов, резкое понижение ацидифирующего действия гетероатома азота в азометинах является следствием "α-эффекта" его неподеленной пары /14,16,20/.

С целью выяснения возможности квантово-химического описания наблюдаемых изменений СН-кислотности для некоторых из исследованных и сходных с ними соединений по методу CNDO/2 произведен расчет разности между полными энергиями карбанионов и соответствующих им нейтральных молекул. Как видно из табл.3, результаты расчета правильно воспроизводят порядок изменения относительной подвижности водорода двух СН-кислотных центров в молекуле N-метил-α-фенилнитрона ( $E_{\alpha-\text{CH}} < E_{\text{N}-\text{CH}_3}$ ) и резкое уменьшение скорости депротонирования метильной группы при переходе к N-окиси триметиламина. Что же касается квантово-химической интерпретации электронного влияния N-окисной группировки, то, хотя теория и отражает её сильное ацидифирующее действие ( $E_{\text{NO}} < E_{\text{N}}$ ;  $E_{\text{NO}} < E_{\text{CH}}$ ), однако, ожидаемые на основании расчета значительные различия в обменной способности атомов водорода нитронов и

<sup>‡</sup> Для незамещенного азометина не наблюдается обменной реакции в следующих условиях: а) 0,6н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$ , 160°, 3 час.; б) 0,3н  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OD}$ , 70°, 2 час.; в) 0,3н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD} + \text{DMSO-D}_6$  (1:8), 75°, 2 час. При более высоких температурах вещество разлагается.

Таблица 3.

Вычисленные по методу CNDO/2 разности полных энергий карбаниона и нейтральной молекулы

Соединение 1)	E, эв	Соединение	E, эв
	24,160 <sup>ж)</sup> 24,244 <sup>жж)</sup>		24,683
	25,302 <sup>ж)</sup> 25,931 <sup>жж)</sup>		24,692
	25,210	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-O	25,763

1) Знаком ж) отмечен центр депротонирования.

ароматических N-окисей ( $\Delta E = \Delta E(\text{бензол}) - \Delta E(N\text{-окись пиридина}) = 1,412$  эв;  $\Delta E = \Delta E(\text{стильбен}) - \Delta E(N\text{-метил-}\alpha\text{-фенилнитрон}) = 1,05$  эв) не соответствуют эксперименту. Последнее может быть обусловлено как несовершенством метода CNDO/2, так и тем обстоятельством, что результаты расчета не учитывают существенной зависимости хода кинетической CH-кислотности гетероароматических соединений от эффекта специфической сольватации субстрата молекулами полярного растворителя /14,21/.

Для уточнения особенностей стадийного механизма обмена нами на примере дифенилнитрона  $\alpha$ -Д,Т определен кинетический изотопный эффект реакции. Значения констант  $k_D$  и  $k_T$ , измеренные при 50° в растворе 0,6NCH<sub>3</sub>OK+CH<sub>3</sub>OH, равны  $1,1 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> и  $1,0 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>, соответственно. Низкая величина кинетического изотопного эффекта ( $k_D/k_T = 1,1$ ) может рассматриваться как довод в пользу того, что скорость процесса обмена метинового атома водорода в существенной мере лимитирует разрыв водородных связей в карбанионном переходном состоянии реакции (механизм "внутреннего возврата" /22/). Аналогичная ситуация имеет место при изотопном обмене замещенных стильбенов /1/ и сходных соединений /23/.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Все исследованные соединения синтезированы по стандартной прописи /24/.

Методика изучения обменной реакции описана ранее /25/. Содержание дейтерия определялось методом низковольтной масс-спектрометрии. При определении содержания дейтерия в N-метильной группе N-метил- $\alpha$ -фенилнитронов вводилась поправка на протекающий с большей скоростью процесс обмена  $\alpha$ -метинового атома водорода. Активность трития измерялась сцинтилляционным методом.

## Л и т е р а т у р а.

1. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Реакц.способн.орг.соед., 12, 207 (1975).
2. T.Kubota, H.M.Miyazaki, Y.Mori, Rev. Polarogr., 14, 313 (1967).
3. K.Koyano, H.Suzuki, Bull.Chem.Soc. Japan, 42, 3306 (1969).
4. K.Koyano, H.Suzuki, Tetrah.Lett., 1968, 1859.
5. K.Tabei, E.Saiton, Bull.Chem.Soc.Japan, 42, 1440 (1969).
6. N.E.Alexandron, A.G.Varvoglis, Org.Magn.Reson., 3, 293 (1971).
7. P.Grammaticakis, H.Texier, Bull.Soc.Chim.Fr., 1971, 1323.
8. Е.А.Медянцева, И.М.Андреева, В.И.Минкин, ЖорХ 8, 146 (1972).
9. В.И.Минкин, Е.А.Медянцева, И.М.Андреева, Г.В.Горшкова, ЖорХ 9, 148 (1973).
10. В.И.Минкин, Е.А.Медянцева, И.М.Андреева, В.С.Юрьева, ЖорХ 10, 2597 (1973).
11. V.Balish, V.Chandrasekharan, Indian J.Chem., 8, 1096 (1970).
12. В.А.Брень, Е.А.Медянцева, В.И.Минкин, Реакц.способн.орг.соед., 5, 988 (1968).
13. В.А.Брень, Е.А.Медянцева, И.М.Андреева, В.И.Минкин, ЖорХ 9, 767 (1973).
14. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, ХГС, № 12, 1587 (1974).

15. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Ю.М.Капустин, А.В.Кирова, Реакц.способн.орг.соед., 5, 613(1968).
16. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.Л.Каминский, А.Г.Иваненко, Реакц.способн.орг.соед., 10, 143 (1973).
17. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, Реакц.способн. орг.соед., 5, 70(1968); 9, 195(1972).
18. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, А.И.Беляшова, Реакц.способн. орг.соед., 8, 787(1971).
19. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Реакц.способн.орг.соед., 11, 429(1974).
20. R.A.Abramovitch, G.M.Singer, A.R.Vinutha, Chem.Comm., 1967. 55.
21. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, Реакц.способн.орг.соед., 5, 806(1968).
22. Д.Крам, Основы химии карбанионов, Мир, М., 1967.
23. H.M.Walborsky, Turner L.M., J.Am.Chem.Soc., 94, 2273 (1972).
24. O.H.Wheeler, P.H.Gore, J.Am.Chem.Soc., 78, 3363(1956).



ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НАСЫЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛАХ

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.И.Беляшова

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 25 июня 1975 г.

Влияние гетероатомных заместителей на интенсивность полос валентных СН-колебаний метиленовых групп ( $A_{CH}$ ) в серии трех- и пятичленных насыщенных гетероциклов является однотипным с наблюдаемым для их линейных аналогов и может быть коррелировано  $\sigma^0$ -постоянными. Возникающее при циклизации изменение  $s$ -характера связей СН мало зависит от природы гетероатома и вносит, примерно, постоянный вклад в измеряемую величину  $A_{CH}$ .




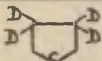

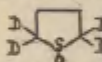

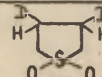

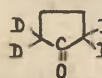

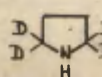
В последние годы появился ряд работ, в которых результаты измерений интегральных интенсивностей полос валентных колебаний С-Н использованы для выяснения особенностей механизма электронного влияния полярных заместителей и гетероатомных группировок в алифатических /1-3/, жирноароматических /4-8/ и ароматических соединениях /9,10/. В настоящей работе подобное исследование распространено на трех- и пятичленные насыщенные циклы.




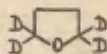

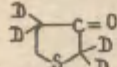
В литературе описаны ИК-спектры многих циклоалканов и их гетероаналогов (см., например, /11-23/), однако в большинстве случаев исследованы лишь частоты колебаний; интегральные интенсивности полос при этом не измерялись. Детальный колебательный анализ, выполненный на примерах циклопентана /16/, тетрагидрофурана /17/ и некоторых малых циклов /18/, показал, что валентные СН-колебания в них являются высоко характеристичными не только по частоте, но и по форме. Это дает основание для заключения,

что изменения интенсивности  $\text{CH}$ -полос ( $A_{\text{CH}}$ ) определяются прежде всего особенностями электронного строения молекул. Учитывая, что гетероатомная группировка, входящая в состав пятичленного насыщенного цикла по разному влияет на интенсивность полос  $\text{CH}$ -колебаний метиленовых групп, занимающих  $\alpha$ - и  $\beta$ -положения в цикле, мы измерили ИК-спектры нормальных и  $\alpha, \alpha'$ - и  $\beta, \beta'$ -дейтерозамещенных молекул, выделив таким образом, часть интегральной интенсивности полос, приходящуюся на группы  $\text{CH}_2$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях кольца (табл.1). В связи с тем, что в алициклах полосы поглощения  $\text{CH}$ -колебаний в области  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$  сильно перекрываются между собой, при выяснении вида зависимости, связывающей величину  $A_{\text{CH}}$  с характеристиками электронных эффектов, нами использована не интенсивность отдельных полос, а суммарная интенсивность нескольких полос. При сопоставлении интенсивности полос  $\text{CH}$ -колебаний, приходящейся на одну метиленовую группу, в циклоалканах, не содержащих гетероатома, обращает на себя внимание заметное понижение  $A_{\text{CH}}$  в циклопропане и спиропентане по сравнению с величинами, найденными для метиленовых групп в молекулах цикlopentана и циклогексана. Как видно из табл.2, интенсивность полос  $\text{CH}$ -колебаний в цикlopentане и циклогексане близка к среднему значению интегральной интенсивности, приходящейся на одну метиленовую группу алифатической цепочки гексана, тогда как интенсивность полос в трехчленных циклах по своей величине занимает промежуточное положение между  $A_{\text{CH}}$  в насыщенных и непредельных соединениях. Наличие непрерывного перехода от спектров одного класса углеводородов к другому выступает особенно рельефно, если интенсивность полос валентных колебаний метиленовой группы противопоставить доле  $s$ -характера гибридной орбитали атома углерода. Иллюстрируемое рис.1 линейное соотношение подтверждает, что основным структурным фактором, который определяет изменение интенсивности  $\text{CH}$ -полос в циклоалканах, не содержащих гетероатома, является состояние гибридизации атома углерода, изменяющееся по мере увели-

Таблица 1.

Частоты и интенсивность<sup>1)</sup> полос валентных колебаний  
 СН в ИК-спектрах пятичленных гетероциклов.

№№ ПП	Соединение	$\nu_{\text{CH}}$ -1	$(A_{\text{CH}}^{\text{сум}})^{1/2}$	$(A_{\text{CH}}^{\alpha})^{1/2}$	$(A_{\text{CH}}^{\beta})^{1/2}$
1	2	3	4	5	6
1		2963 2929 2873	54	54	54
2		2974 2950 2937 2903 2867	47	51 <sup>2)</sup>	46 <sup>2)</sup>
3		2950 2905 2867	-	-	40
4		2965 2938 2875	-	46	-
5		2955 2910 2865	36	37 <sup>2)</sup>	-
6		2955 2905 2873	-	-	35
7		2972 2947 2880	24	-	30 <sup>2)</sup>
8		2965 2885	22	17 <sup>3)</sup>	-
9		2972 2950 2890	37	29 <sup>2)</sup>	
10		2972 2950 2890	-	-	44
11		2970 2880 2830	54	57 <sup>2)</sup>	
12		2967 2885	-	-	52

1	2	3	4	5	6
13		2984 2955 2928 2885	55	-	36 <sup>2)</sup>
14		2984 2955 2928 2885	63	-	-
15		2983 2935 2870	50	52	-
16		2975 2955 2920 2880	-	-	47
17		2975 2940 2915 2875	25	20 <sup>2)</sup>	20 <sup>2)</sup>
18		2975 2940 2918 2875	-	17 <sup>3)</sup>	-

1) Рассчитано на одну метиленовую группу. 2) Вычислено по разности между интенсивностью полос "легкого" и соответствующего дейтерированного соединения. 3) Пересчитано к 100% концентрации атомов дейтерия в метиленовой группе.

чения числа метиленовых звеньев в цикле в направлении от  $\rho^2$  к  $\rho^3$ . В соответствии с другими известными в литературе данными /19,20,24/ это означает, что пяти- и шестичленные циклы как мало напряженные системы являются в большей степени аналогами предельных углеводородов, чем низшие циклопарафины, спектральные характеристики которых обнаруживают определенное сходство с непредельными углеводородами. Аналогичный вывод следует из результатов измерения  $A_{CH}$  в ряду циклогексан - метилциклогексан - метилциклопентан - метилциклобутан /21/; сход-



ным образом изменение размера цикла отражается на частотах и силовых постоянных связи  $\text{C-H}$  /18/, на константах спин-спинового взаимодействия  $J(\text{C}^{13}\text{-H})$  /25/, а также на подвижности атомов водорода метиленовых групп циклоалканов и родственных им соединений в реакциях основного дейтерообмена /26/.

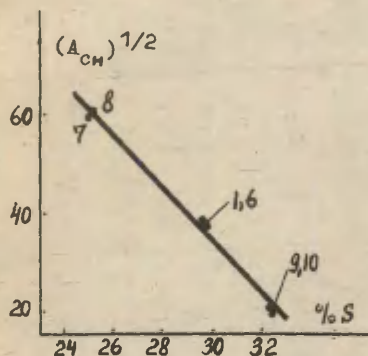


Рис. 1. Зависимость  $A_{\text{CH}}$  от процента  $s$ -характера гибридной орбитали атома углерода.









Цифры соответствуют номерам соединений в табл. 2.

Как видно из табл. 1 и 2 в гетероциклических соединениях интенсивность ИК-полос в области валентных  $\text{C-H}$ -колебаний сильно зависит от природы гетероатома. С целью количественного описания хода изменения  $A_{\text{CH}}$  метиленовой группы в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении пятичленного гетероциклического кольца нами было сделано предположение о возможности приблизительно характеризовать электронный эффект группировок, примыкающих к индикаторной  $\text{CH}_2$ -группе, аддитивной суммой  $\sigma$ -постоянных заместителей в соответствующей молекуле дизамещенного метана, возникающей при размыкании цикла по наиболее удаленной от реакционного центра связи\*. Судя по тому, что параметры корреляционного соотно-

\* Для метиленовых групп в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях гетероциклического кольца такими аналогами являются молекулы  $\text{CH}_3\text{X}-\text{CH}_2^*-\text{CH}_2\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{XCH}_2-\text{CH}_2^*-\text{CH}_3$ , соответственно (X-гетероатомная группировка).

Таблица 2.

Частоты и интенсивность<sup>1)</sup> полос валентных СН-колебаний в ИК-спектрах трехчленных циклов.

№ пп	Соединение	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$(A_{\text{CH}})^{1/2}$	№ пп	Соединение	$\nu_{\text{CH}}$ , см <sup>-1</sup>	$(A_{\text{CH}})^{1/2}$
1		3090 3010	24,2(as) 29,5(s) 38,0(сум)	6		3078 3009	21,7(as) 29,6(s) 37,0(сум)
2		3082 3000	8,0(as) 20,6(s) 22,4(сум)	7		2930 2875	50,0(as) 30,6(s) 58,5(сум)
3		3095 3002	9,6(as) 8,1(s) 12,3(сум)	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2^*)_4\text{CH}_3$	2930 2862	60,0(сум)
4		3070 3002	24,0(as) 25,0(s) 33,0(сум)	9	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	3095 2980	16,5(as) 12,5(s) 20,5(сум)
5		3078 3005	27,0(as) 34,4(s) 43,0(сум)	10		3092 3075 3040	20,4(сум)

1) Рассчитано на одну метиленовую группу.

шения, полученного для пятичленных циклов (рис.2),

$$(A_{\text{CH}}^{\text{сум}})^{1/2} = 42,5 - 37,9 \sum \epsilon_n^o \quad (\tau = 0,966, n = 13) \quad (1)$$

близки к таковым в уравнениях, установленных ранее для моно- и диамещенных метанов /1/

$$(A_{\text{CH}}^{\text{сум}})^{1/2}_{\text{CH}_3\text{X}} = 38,0 - 35,6 \sum \epsilon_n^o \quad (2)$$

$$(A_{\text{CH}}^{\text{сум}})^{1/2}_{\text{CH}_2\text{X}, \text{CH}_2\text{X}} = 35,2 - 31,7 \sum \epsilon_n^o \quad (3)$$

изменения интенсивности СН-полос в обоих рядах соединений определяется сходными факторами. Отсюда следует, что роль кольца как структурного элемента в молекулах пятичленных насыщенных гетероциклов не является существенной в изменении величины  $A_{\text{CH}}$ .

Как видно из рис.2, электронный эффект гетероатома на величину  $A_{\text{CH}}$  в трехчленных циклах может быть описан

аналогичным образом<sup>§</sup>:

$$(\Lambda_{\text{CH}}^{\text{сум}})^{1/2} = 25,0 - 33,4 \sum \epsilon_n^0 (\tau = 0,986, n=4) \quad (4)$$

$$(\Lambda_{\text{CH}}^{\text{s}})^{1/2} = 17,8 - 28 \sum \epsilon_n^0 (\tau = 0,971, n=5) \quad (5)$$

$$(\Lambda_{\text{CH}}^{\text{ас}})^{1/2} = 17,6 - 19,8 \sum \epsilon_n^0 (\tau = 0,986, n=4) \quad (6)$$

Близость угловых коэффициентов зависимости (1) и (4) является свидетельством того, что возникающие вследствие уменьшения размера цикла изменения гибридизации углеродного атома связи СН мало зависят от природы гетероатома и вносят поэтому примерно постоянный вклад в измеряемую величину  $\Lambda_{\text{CH}}$ .

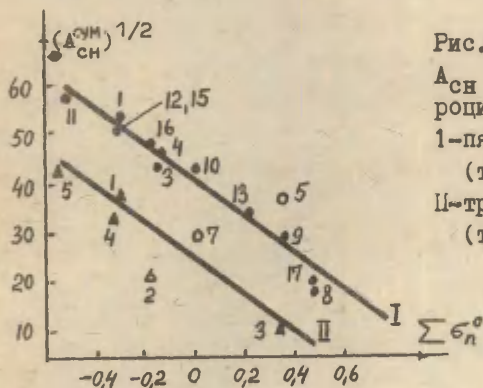


Рис.2. Ход изменения  $\Lambda_{\text{CH}}$  в насыщенных гетероциклах.

1-пятичленные циклы  
(табл.1)

II-трехчленные циклы  
(табл.2).

<sup>§</sup>Следует, однако, отметить, что интенсивность полосы антисимметричного СН-колебания в тиеране (№ 2 в табл.2) заметно ниже ожидаемой из соотношения (6). Экспериментальное значение  $\Lambda_{\text{CH}}$  удовлетворяет последнему лишь при использовании для  $\text{CH}_2\text{S}$ -группы  $\epsilon^-$ -постоянной вместо  $\epsilon^0$ . Имеющихся данных недостаточно для суждения о том, связано ли наблюдаемое понижение интенсивности с возможностью смещения электронной плотности со связи СН на вакантные d-орбитали атома серы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исследованные соединения синтезированы по известным в литературе прописям; их физико-химические константы соответствовали литературным данным.

ИК-спектры записаны на приборах ИКС-14 и ИКС-16. Концентрация вещества в растворе  $\text{CS}_2$  составляла 0,02–0,05 моля/л. Интегральная интенсивность измерена в практических единицах ИЮПАК.

## Л и т е р а т у р а.

1. И.Ф.Тулицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.В.Кирова, Реакц.способн.орг.соед., 8, 765 (1971); 11, 399(1974).
2. S.H.Pine, D.E.Steele, Spectrochim.Acta, 23A, 1509(1967).
3. S.Higuchi, E.Kuno, S.Tanaka, H.Kanada, Spectrochim.Acta, 28A, 1335(1972).
4. И.Ф.Тулицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, Реакц.способн.орг.соед., 11, 417(1974).
5. T.L.Brown, Chem.Rev., 58, 581(1958).
6. И.Ф.Тулицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.А.Кане, Реакц.способн.орг.соед., 5, 931(1968).
7. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Н.С.Колодина, И.Ф.Тулицын, Реакц.способн.орг.соед., 7, 667(1970); 9, 207(1972).
8. B.Joesle, E.D.Schmid, R.Mecke, Z.Naturforsch., 21A, 1906 (1966).
9. E.D.Schmid et al., Spectrochim.Acta, 22A, 1621, 1633, 1645, 1659 (1966).
10. И.Ф.Тулицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, Реакц.способн.орг.соед., 6, 11(1969); 9, 1075(1972).
11. A.B.Katritzky, A.P.Ambler, in Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, A.R.Katritzky, ed., Acad.Press, 1963.
12. B.Galabov, D.Simov, J.Mol.Struct., 11, 341(1972).
13. Р.С.Лебедев, В.И.Якименко, Изв.Высш.Учебн.Завед. (физ.), 11, 114(1968).
14. Н.Д.Чижикова, О.С.Анисимова, Ю.А.Пентин, Л.Г.Юдин, В.Структ.Хим., 10, 613(1969).



15. А.Н.Болотина, Л.М.Свердлов, Ж.Прикл.Спектр., 7, 273 (1967).
16. А.Г.Финкель, Н.У.Прокофьева, Л.М.Свердлов, Опт. спектр., 15, 195(1963).
17. Л.А.Евсеева, А.Г.Финкель, Л.М.Свердлов, Л.В.Пронина, Ж.Прикл.Спектр., 12, 301(1970).
18. Е.Р.Разумова, В.Т.Алексаян, Изв.АН СССР, (хим.), 1972, 1191.
19. R.N.Jones, C.Sandorfy, in Chemical Applications of Spectroscopy, A. Weissberger, ed., Vol.9, Interscience, 1956.
20. S.A.Francis, J.Chem.Phys., 18, 861(1950).
21. C.J.Boobyer, S.Weckherlin, Spectrochim Acta, 23A, 322(1967).
22. Л.А.Евсеева, Л.М.Свердлов, Изв.Высш.Учебн.Завед. (физ.), 11, 132(1968).
23. L.Bardet, R.Granger, H.Orzalesi, C.Sablayrolles, Trav. Sci.Pharm.Montpellier, 25, 69(1965).
24. К.Ковачевић, З.В.Максић, J.Org.Chem., 39, 539(1974).
25. Дк.Эмси, Дж.Финей, Л.Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т.2, Мир, 1969.
26. A.Streitwieser, J.Richard, J.Am.Chem.Soc., 91, 529(1969).

УДК 541.65+535.338.42+543.422.42+547.022+541.127

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕДАЧИ ЭЛЕКТРОННОГО ВЛИЯНИЯ ПОЛЯРНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ ЧЕРЕЗ МОСТИКОВЫЙ АТОМ АЗОТА ИЛИ КИСЛОРОДА В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА  $[(CH_3)_m M]_n X$ . ИК- И ПМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КИНЕТИЧЕСКАЯ СН-КИСЛОТНОСТЬ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП.

Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Беляшова, Н.С.Колодина

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 25 июня 1975 г.

На основании корреляционной обработки результатов измерений интенсивности полос валентных СН-колебаний в ИК-спектрах, химических сдвигов протонов в ПМР-спектрах и констант скорости дейтерообмена в основных средах сделан вывод, что химическое поведение и спектроскопические свойства метильных групп в указанных системах в существенной степени определяются особенностями  $\rho, \pi$ - или  $\rho d$ -сопряжения во фрагменте  $\ddot{M}-X$ .

Ранее было изучено электронное влияние варьируемых заместителей на некоторые спектроскопические и кинетические параметры метильной группы (частоты и интегральные интенсивности полос валентных СН-колебаний /1,2/, химические сдвиги протонов в ПМР-спектрах /3-6/, скорость основного дейтерообмена /7,8/ в соединениях типа  $CH_3X$ ). В настоящей работе аналогичное исследование произведено применительно к системам  $[(CH_3)_m M]_n X$ , в которых метильная группа отделена от заместителя мостиковым атомом азота или кислорода. Работа является составной частью проводимого нами комплексного изучения закономерностей механизма электронных взаимодействий в органических соединениях различных классов.

ИК-спектры. В ИК-спектрах соединений типа  $[(CH_3)_2 N]_n X$  в области  $2760-3000\text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колеба-

лям связей СН метильной группы, имеется совокупность нескольких перекрывающихся полос /9-26/. Для изучения электронного влияния заместителя нами выбрана самая низкорасположенная полоса ( $2760+2810 \text{ см}^{-1}$ ), которую в ряде работ относят к фундаментальному симметричному колебанию связей СН ( $\nu_{\text{CH}}^{\text{с}}$ ) /9-15/. Поскольку, однако, отнесение  $\nu_{\text{CH}}^{\text{с}}$  не во всех случаях является однозначным /16-26/, наряду с параметрами указанной полосы рассмотрена также вся совокупность полос в данной области спектра.

Из табл.1 видно, что изменение электронной природы заместителя оказывает сравнительно слабое влияние на положение частоты валентных колебаний СН диметиламино-группы ( $\Delta\nu \sim 45 \text{ см}^{-1}$ ), но существенно изменяет их интенсивность ( $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$ ). Иллюстрируемые рис.1 зависимости свидетельствуют о том, что в качественном плане электронное влияние на величины  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  и  $A_{\text{CH}}^{\text{сум}}$  является однотипным. Общий ход изменения  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  близок к найденному нами ранее для серии замещенных метанов /1,2/:

$$(A_{\text{CH}}^{\text{с}})^{1/2}_{\text{CH}_3\text{X}} = 24,7 - 26,4 \sigma_n^{\circ} \quad (1)$$

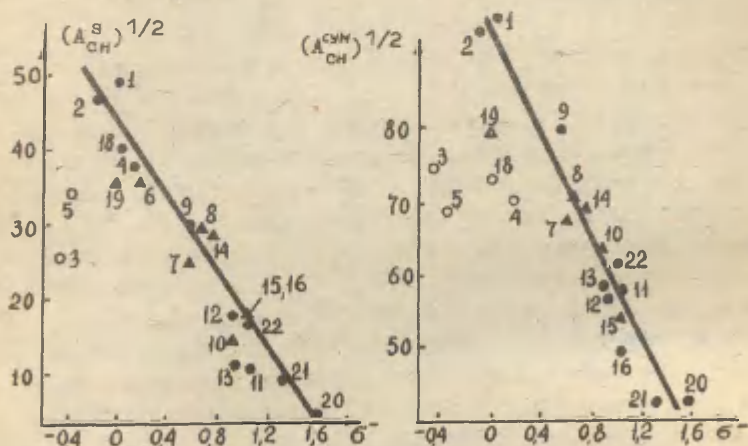


Рис.1. Корреляция  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  и  $A_{\text{CH}}^{\text{сум}}$  диметиламино-группы  $\sigma_n^{\circ}$ -постоянными.

Нумерация соответствует табл.1.

Таблица 1.

Некоторые ИК- и ПМР-спектроскопические характеристики метильной группы в соединениях типа  $[(CH_3)_2N]_x$ .

№ п/п	Соединение	$\nu_{CH}$ , см <sup>-1</sup>	$\frac{1}{2} \nu_{CH}$ ( $A_{CH}$ )	$\delta_{CH_3}$ млн.д.	$\alpha_N$	Спо- соб син- теза
1	2	3	4	5	6	7
1	$(CH_3)_2NH$	2785 2828 2865 2910 2942 2975	49 (95)	$2,33^{(4)}$ ( $CCl_4$ )	(111,8)	-
2	$(CH_3)_3N$	2766 2816 2865 2905 2942 2973	47 (93)	$2,18^{(5)}$ ( $CCl_4$ )	108,7	-
3	$(CH_3)_2N-N(CH_3)_2$	2772 2812 2840 2850 2950 2985	25 (74)	2,20 ( $CCl_4$ ) 2,23 ( $DMCO-D_6$ )	-	-
4	$(CH_3)_2N-C_6H_5$	2805 2850 2880 2950 2990	37 (71)	$2,90^{(4)}$ ( $CCl_4$ ) 2,92 ( $DMCO-D_6$ )	116	-
5	$(CH_3)_2N-NH_2$	2770 2813 2850 2890 2952 2980 3000	34 (68)	2,33 ( $CCl_4$ )	-	-
6	$[(CH_3)_2N]_3P$	2780 2816 2854 2910	$36^{(7)}$	2,38 ( $DMCO-D_6$ )	113,5	/40/
7	$[(CH_3)_2N]_3P^s$	2795 2802 2840 2880 2920 2940 3000	25 (67)	$2,63$ $2,73$ ( $CCl_4$ ) $2,75$ ( $DMCO-D_6$ )	-	/41/



1	2	3	4	5	6	7
8	$[(CH_3)_2N]_3PO$	2800 2847 2880 2925 3000	30 (72)	$2,60^{(4)}$ ( $CCl_4$ ) $2,53$ ( $DMCO-D_6$ )	-	-
9	$(CH_3)_2NPOCl_2$	2810 2858 2900 2930 2945 3005	30 (80)	$2,7^{(4)}$ ( $CCl_4$ )	116	/42/
10	$[(CH_3)_2N]_2CO$	2805 2825 2865 2880 2895 2935 2950	15 (64)	$2,83$ ( $CCl_4$ ) $2,63$ ( $DMCO-D_6$ )	117,5	/43/
11	$(CH_3)_2NCHO$	2760 2775 2795 2838 2850 2930 2940 2990	10 (58)	$2,85^{(4)}$ ( $CCl_4$ ) $2,93$ ( $DMCO-D_6$ )	117,5	-
12	$(CH_3)_2NCOC_6H_5$	2814 2875 2942 3031	17 (56)	-	-	-
13	$(CH_3)_2NCOC_6H_5$	2790 2803 2830 2855 2885 2930	10 (58)	$2,98$ ( $CCl_4$ ) $3,08$ ( $DMCO-D_6$ )	-	-
14	$[(CH_3)_2N]_2SO$	2780 2820 2858 2947 3000	29 (69)	$2,54$ ( $CCl_4$ ) $2,43$ ( $DMCO-D_6$ )	113,9 115,3	/38/
15	$[(CH_3)_2N]_2SO_2$	2810 2845 2880 2922 2963 3005 3020	17 (54)	$2,74$ ( $2,80$ ) ( $CCl_4$ )	117	/38/

№	2	3	4	5	6	7
16	$(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2802 2842 2875 2910 2960	17 (49)	<sup>6)</sup> 2,67 ( $\text{CCl}_4$ )	-	-
17	$(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$	2804 2828 2852 2885 2928 2945 2965 2980 3025	12 (47)	<sup>6)</sup> 3,0 ( $\text{CCl}_4$ )	112,0	/38/
18	$(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	2790 2840 2865 2895 2960	<sup>40)</sup> 9) (73)	2,43 ( $\text{CCl}_4$ )	-	/45/
19	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Si}$	2795 2841 2870 2888 2925 2975	36 (80)	2,51 ( $\text{CCl}_4$ )	-	/46/
20	$(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$	2795 2860 2910 2935 2958 3010	4 (43)	<sup>3,83)</sup> <sup>3,03)</sup> ( $\text{CCl}_4$ )	120 (123)	-
21	$(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$	2785 2795 2830 2855 2885 2935 2980	9 (42)	3,48 ( $\text{CCl}_4$ ) 3,48 ( $\text{DMCO-D}_6$ )	-	/47/
22	$(\text{CH}_3)_2\text{N=N=NC}_6\text{H}_5$	2790 2840 2865 2900 2940	16 (62)	3,18 ( $\text{CCl}_4$ ) 3,40 ( $\text{DMCO-D}_6$ )	-	/48/
23	$(\text{CH}_3)_2\text{N-SOC}_6\text{H}_5$	-	-	2,66 <sup>7)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ )	-	-
24	$(\text{CH}_3)_2\text{NSOCH}_3$	-	-	2,69 <sup>7)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ )	-	-

1	2	3	4	5	6	7
25	$(\text{CH}_3)_2\text{NSC}_6\text{H}_5$	-	-	$2,69^{(8)}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	-	-
26	$(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{CH}_3$	-	-	$2,80^{(8)}$ ( $\text{CCl}_4$ )	-	-
27	$(\text{CH}_3)_2\text{NCOC}_3\text{F}_7$	-	-	$3,1^{(4)}$ ( $\text{CCl}_4$ )	-	-

1) Приведены значения  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  и  $A_{\text{CH}}^{\text{сум}}$  (в скобках). 2) По отношению к ТМС; в скобках указан растворитель. 3) Взято из /29/. 4) Взято из /5/. 5) Взято из /37/. 6) Взято из /38/. 7) Измерено в бензоле. 8) Взято из /39/. 9) Вычислено с учетом данных по интенсивности СН-полос в молекуле  $(\text{CD}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ .

Однако, в отличие от последних наблюдаемое понижение  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  по мере роста электроноакцепторных свойств заместителя X в исследуемой серии соединений коррелируется нуклеофильными  $\sigma^-$ -постоянными<sup>‡</sup>:

$$(A_{\text{CH}}^{\text{с}})^{1/2} = 44,0 - 25,9 \sigma^- \quad (\tau = 0,972, n = 15) \quad (2)$$

Вероятная причина отмеченных различий в характере установленных зависимостей состоит в том, что в соединениях типа  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_n\text{X}$  наряду с индукционным эффектом и эффектом гиперконъюгации, которые ответственны за изменение  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  в метанах /1,2/, существенную роль играет эффект  $p, \pi$ -сопряжения между неподеленной парой атома азота и электроноакцепторным заместителем X (для фосфор-, сера- и кремнийсодержащих соединений, имеющих вакантные  $d$ -орбитали, возможно также взаимодействие по механизму  $p_{\pi} - d_{\pi}$ ).

<sup>‡</sup>Постоянные  $\sigma^-$  взяты из /27,28/. Для приближенного описания электронного влияния сложных заместителей типа

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_{n-1}\text{X}$  - нуклеофильные константы которых пока не определены, использованы значения  $\sigma^-$  для соответствующих  $\text{X}(\text{CH}_3)_{n-1}$ -групп (отмечены на рис. 1-9 знаком  $\Delta$ ).

сопряжения<sup>III</sup>). Этот дополнительный механизм резонансного взаимодействия способствует более эффективной деловализации электронной плотности с диметиламино-группы и тем самым определяет более резко выраженный характер зависимости  $\Delta_{\text{CH}}^s$  от электронной природы заместителя. Повышенная чувствительность величины  $\Delta_{\text{CH}}^s$  к резонансному влиянию заместителя подтверждается наличием симбатности между изменениями интенсивности и величины среднего валентного угла атома азота ( $\bar{\alpha}_N$ ), который в данном случае может служить мерой изменения валентного состояния азота (и, соответственно, мерой конъюгативной способности его неподеленной пары) /29,31/ от существенно пирамидального в простейших аминах до плоскостного (или близкого к плоскостному) в соединениях, где атом азота сочленен с сильным электроноакцептором (рис.2).

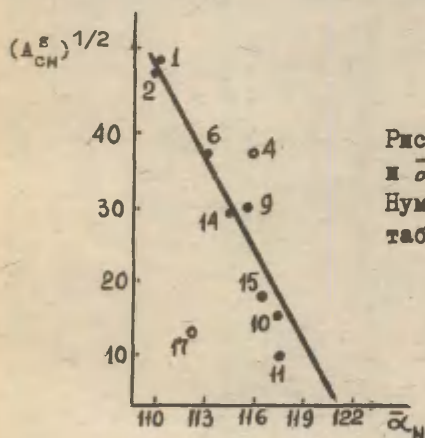


Рис.2. Зависимость между  $\Delta_{\text{CH}}^s$  и  $\bar{\alpha}_N$  в диметиламиногруппе. Нумерация соответствует табл.1.

И  $\sigma^0$ -постоянные, которые должны учитывать способность атома кремния проявлять электроноакцепторные свойства /29-31/, нам неизвестны. Отклонение от прямой точек #18 и #19 при их корреляции постоянными  $\sigma^0$ , подтверждает частичный перенос электронной плотности с диметиламино-группы на вакантные d-орбитали кремния.



Как видно из рис.1 влияние сильных электронодонорных заместителей на величину  $A_{CH}$  не передается соотношением (2). Наблюдаемое у метильных производных гидразина понижение интенсивности полосы  $\nu_{CH}^s$  по сравнению с ожидаемым из уравнения (2), по-видимому, связано с электронным отталкиванием неподеленных пар двух соседних атомов азота. Известно, что диэдральный угол между орбиталями неподеленных пар в гидразине и его производных близок к  $90^\circ/32$ , что резко уменьшает возможность конъюгации между двумя фрагментами молекул такого рода.

Как видно из табл.2, где представлены результаты измерения характеристической частоты и интегральной интенсивности полосы симметричного валентного колебания CH метильной группы в соединениях типа  $(CH_3O)_nX$  ( $\nu_{CH}^s = 2840 \pm 30 \text{ см}^{-1}$  /33,34/), общий характер электронного влияния на величины  $\nu_{CH}^s$  и  $A_{CH}^s$  в кислородсодержащих соединениях аналогичен наблюдаемому для диметиламинопроизводных. Однако, в этом случае при корреляционной обработке данных по интенсивности близкие коэффициенты корреляции получены как при использовании  $\sigma^o$ -постоянных

$$(A_{CH}^s)^{1/2} = 30,0 - 21,5 \sigma^o \quad (r = 0,977, n = 6) \quad (3)$$

так и при использовании  $\sigma^-$ -постоянных (рис.3)

$$(A_{CH}^s)^{1/2} = 30,5 - 14,8 \sigma^- \quad (r = 0,983, n = 6) \quad (4)$$

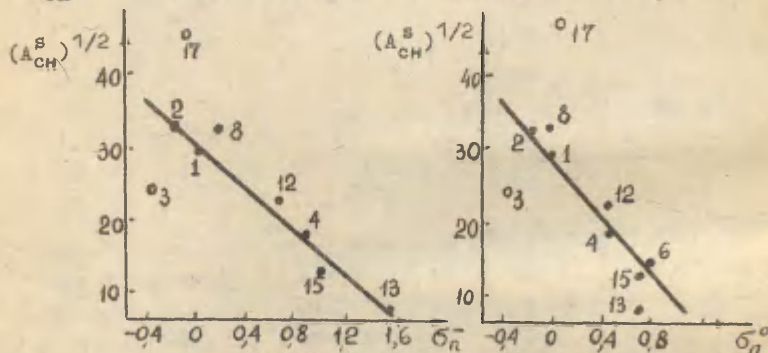


Рис.3. Корреляции  $A_{CH}^s$  метокси-группы  $\sigma^-$  и  $\sigma^o$ -постоянными. Нумерация соответствует табл.2.

Таблица 2.

Некоторые ИК- и ПМР-спектроскопические характеристики метильной группы в соединениях типа  $(\text{CH}_3\text{O})_n\text{X}$

№ пп	Соединение <sup>1)</sup>	$\nu_{\text{CH}}^{\text{в}}$	$(A_{\text{CH}}^{\text{с}})^{1/2}$	$\delta_{\text{CH}}^{(2)}$ млн. д.
1	$\text{CH}_3\text{OD}$	2834	30,0	3,38 <sup>3)</sup>
2	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	2816	33,0	3,24 <sup>3)</sup>
3	$\text{CH}_3\text{ONH}_2$	2810	24,0	—
4	$\text{CH}_3\text{OCOCCH}_3$	2845	18,7	—
5	$\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_5$	—	—	3,90
6	$\text{CH}_3\text{OCOCF}_3$	2860	15,0	3,96
7	$\text{CH}_3\text{OCHO}$	—	—	3,77
8	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	2835	33,0	3,73
9	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN}$	—	—	3,47 <sup>3)</sup>
10	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$	—	—	3,28 <sup>3)</sup>
11	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	—	—	3,47 <sup>3)</sup>
12	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	2856	23,0	3,77
13	$\text{CH}_3\text{ONO}$	2825	7,8	4,06
14	$\text{CH}_3\text{ONO}_2$	—	—	4,15 <sup>3)</sup>
15	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$	2841} 2856}	12,6	3,94 <sup>3)</sup>
16	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$	—	—	3,58 <sup>3)</sup>
17	$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	2828	44,0	3,44

1) Способ синтеза: №3 - /49/, №13 - /50/, №17 - /44/.

2) Измерены в  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт ТМС.

3) Взято из /5 /.

Хотя однозначный выбор между указанными наборами  $\delta$ -констант здесь является затруднительным, обе зависимости свидетельствуют о том, что величина  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  в метоксигруппе менее чувствительна к электронному влиянию заместителя  $\text{X}^*$ , чем  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  в диметиламино-группе.

\* Причины резкого увеличения интенсивности в соединении №17 не ясны.

Последнее, видимо, является следствием меньшей конъюгативной способности неподеленной пары атома кислорода по сравнению с азотом.

ПМР спектры. Хотя обычно принято считать, что химический сдвиг протонов в метанах и сходных соединениях определяется преимущественно индукционным влиянием заместителей /5/, применительно к объектам настоящего исследования этот вывод оказывается несостоятельным. Действительно, как видно из рис.4, изменения величины  $\delta_{\text{CH}_3}$  в диметиламинопропадиновых (табл.1) значительно лучше передаются нуклеофильными, чем другими видами  $\sigma^-$ -констант.

$$\delta_{\text{CH}_3} = 2,37 + 0,41\sigma_n^- \quad (\tau = 0,950, n = 18) \quad (5)$$

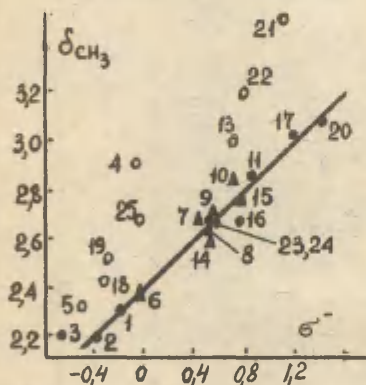


Рис.4. Корреляция  $\delta_{\text{CH}_3}$  диметиламино-группы  $\sigma^-$ -постоянными. Нумерация соответствует табл.1.

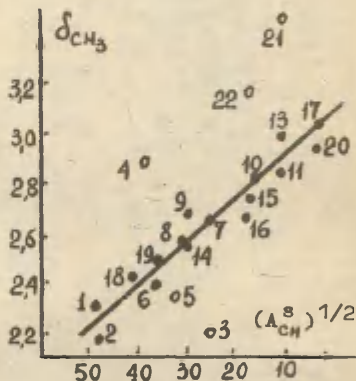


Рис.5. Зависимость между  $\delta_{\text{CH}_3}$  и  $A_{\text{CH}_3}^s$ . Нумерация соответствует табл.1.

При корреляционной обработке не вводилась поправка на эффект магнитной анизотропии связей. Возможно, что именно с этим связаны отклонения некоторых точек на рис. 4 и 6 от корреляционных прямых.

Последнее обстоятельство равно как факт соблюдения в большинстве случаев линейной зависимости между величинами  $\delta_{\text{CH}}$  и  $A_{\text{CH}}^{\text{с}}$  (рис.5), дают основание для заключения, что в рассматриваемой реакционной серии величина химического сдвига в существенной степени определяется резонансным взаимодействием заместителя с мостиковым атомом азота.

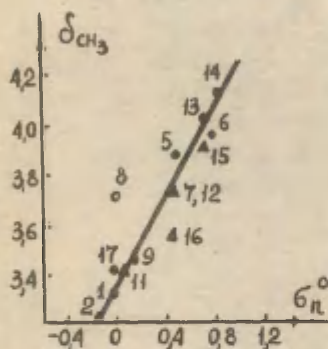


Рис.6. Корреляция  $\delta_{\text{CH}_3}$  метокси-группы  $B_n^{\text{O}}$ -постоянными. Нумерация соответствует табл.2.

Удовлетворительная корреляция между химическим сдвигом протонов в метоксипроизводных и  $B_n^{\text{O}}$ -постоянными (рис.6)

$$\delta_{\text{CH}_3} = 3,38 + 0,84 B_n^{\text{O}} \quad (\tau = 0,952, n = 13) \quad (6)$$

говорит о том, что и в данной реакционной серии электронное влияние заместителя не сводится к чисто индукционному. Однако, в отличие от рассмотренных выше азотсодержащих соединений здесь элиминирован вклад  $-C$ -эффекта, что подтверждает худшую проводимость эффекта сопряжения через атом кислорода по сравнению с азотом.

Таким образом, общий характер электронных влияний заместителя на величину  $\delta_{\text{CH}_3}$  обеих групп исследованных соединений оказывается однотипным с соответствующими эффектами в серии интенсивности ИК-полос.



Кинетическая СН-кислотность. Литературный материал по кинетике дейтерообмена изучаемого ряда соединений беден и ограничен данными, относящимися к триметиламину /7,8/, диметиловому эфиру /7,8/ и их фенильным производным/36/, исследование СН-кислотности которых удалось осуществить лишь в жестких условиях эксперимента.

Из представленных в табл.3 результатов следует, что диапазон измерения кинетической СН-кислотности в производных диметиламина может быть существенно расширен при введении электроноакцепторного заместителя, непосредственно связанного с атомом азота. Вследствие больших различий в скорости обменной реакции кинетические измерения выполнены в средах различной протолитической активности:  $C_2H_5OK + C_2H_5OD$ ,  $C_2H_5OK + C_2H_5OD + DMSO$ ,  $KNH_2 + ND_3^*$ .

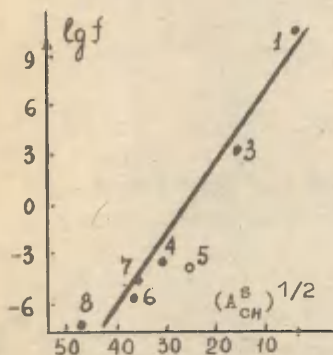


Рис.7 Зависимость между  $lg f$  и  $A^S_{CH}$ . Нумерация соответствует табл.3.

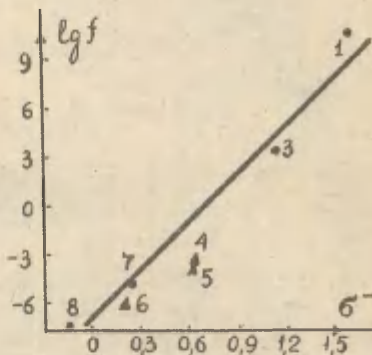


Рис.8 Корреляция скорости дейтерообмена  $\sigma^-$ -постоянными. Нумерация соответствует табл.3.

\* К сожалению, в ряде случаев нам пришлось отказаться от попыток измерения скорости дейтерообмена, так как соединения разрушались в основных средах раньше, чем достигалась кинетическая область. По этой же причине оказалось невозможным проследить влияние заместителя X на ход изменения кинетической СН-кислотности в кислородсодержащих соединениях.

Таблица 3.

Кинетика основного дейтерообмена в соединениях  
типа  $[(CH_3)_2N]_nX$ .

№ п/п	Соединение	Среда <sup>1)</sup>	t, °C	k·10 <sup>-5</sup> , сек <sup>-1</sup>	-lg k <sub>25°</sub>	lg f
1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-NO	A(0,57н)	75 60	32 7,5	5,4	10,5
2	CH <sub>3</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-NO	A(0,57н)	75 60 45	31 6,6 0,4	5,4	10,5
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-N=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A(0,57н) Б	160 105 90 75	2,1 13 3,1 0,51	8,2	3,1
4	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO	B(0,2 н)	40 25	20 4,6	4,3	-3,3
5	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PS	B(0,2 н)	40	7,5	4,7	-3,7
6	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> P	B(0,2 н)	40	0,076	6,7	-5,7
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	В	-	-	-	-4,2 <sup>2)</sup>
8.	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	В	-	-	-	-7,0 <sup>3)</sup>
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> /8/	A(0,57н) Б B(0,2 н)	25	-	15,9 11,3	0

- 1) Приняты обозначения: А-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОК + С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОД, Б- 0,1нС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОК+  
+ С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОД + ДМСО-Д<sub>6</sub>(1:5); В- КНД<sub>2</sub> + НД<sub>3</sub>. 2) Взято из /36/.  
3) Взято из /8/.

С целью их количественного сопоставления в табл.3  
приведены относительные значения констант скорости  
(lg f = Δlg k), рассчитанные по отношению к толуолу как  
стандартному соединению. При таком способе описания ки-  
нетических данных СН-кислотность изучаемых соединений  
может рассматриваться в единой шкале с исследованной  
нами ранее серией замещенных метанов /2,2/.

Наличие линейной зависимости между величинами lg f и A<sub>СН</sub><sup>s</sup>  
(рис.7) указывает на то, что ход кинетической СН-кис-

лотности в рассматриваемой серии соединений определяется теми же особенностями механизма электронных взаимодействий, которые обнаружены в изменениях  $A_{CH}$  и  $\delta_{CH}$ . В соответствии с вышесказанным константы скорости дей-<sup>3</sup>терообмена коррелируются нуклеофильными  $b^-$ -постоянными заместителя  $X$  (рис.8)

$$\lg f = -7,3 + 10,1 b^- (\rho = 0,957, n = 7) \quad (7)$$

Судя по тому, что константа реакции в соотношении (7) близка к полученной ранее /2/ для аналогичной зависимости в серии замещенных метанов ( $\rho = 14,6$ ), введение мостикового атома азота между заместителем и реакционным центром мало сказывается на интенсивности передачи электронных влияний из одной подсистемы молекулы в другую.

Подводя итог проведенному исследованию, можно констатировать, что химическое поведение и изменение спектроскопических свойств метильной группы в соединениях типа  $[(CH_3)_m M]_n X$  в значительной степени определяется особенностями  $\rho, \pi$ - или  $\rho, d$ -сопряжения во фрагменте  $M-X$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Большая часть исследованных соединений синтезирована по известным прописям (ссылки на выбранный способ синтеза даны в табл.1 и 2)<sup>\*</sup>; их физико-химические константы соответствовали литературным данным.

ИК-спектры записаны на приборе ИКС-16 с дифракционной решеткой. Концентрация вещества в растворе  $CCl_4$  составляла 0,01-0,05 моля/л. Величины  $A_{CH}$ , приведенные в табл.1 и 2, рассчитаны на одну метильную группу (в практических единицах ИЮПАК). Для производных диметил-

<sup>\*</sup> Авторы приносят благодарность А.Г.Иваненко, Ю.Л.Каминскому и Г.Н.Судаковой за проведение синтеза ряда соединений и Н.М. Анодиной и В.Ф.Сусликову за измерения химических сдвигов протонов в ПМР-спектрах.

амина при определении интенсивности полосы, соответствующей симметричному валентному колебанию СН метильной группы, проводилось графическое разделение полос.

ПМР-спектры исследуемых веществ в растворе  $\text{CCl}_4$  или  $\text{DMSO}-d_6$  (5-10% по весу) записаны на приборе ПМ-100.

Методика изучения обменной реакции описана ранее /52/. Изотопный анализ проведен методом низковольтовой масс-спектрометрии.

### Л и т е р а т у р а.

1. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.В.Кирова, Реакц.способн.орг.соед., 8, 765(1971); 11, 401(1974).
2. K.Tanabe, Spectrochim.Acta 28A, 407(1972).
3. S.Krishna, N.Venneth, J.Am.Chem.Soc., 95, 6699(1973).
4. F.Taddei, Bell.Sci.Fac.chim.industr.Bologna, 23, 273(1963).
5. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сотклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т.2, "Мир", М., 1969.
6. P.Lazzeretti, F.Taddei, Tetrah. Lett., 1969, 3025.
7. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, И.А.Белянова, Реакц.способн.орг.соед., 8, 787(1971).
8. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.И.Белянова, Реакц.способн.орг.соед., 11, 431(1974);
9. J.P.Perehard, M.T.Forel, M.L.Josien, J.Chim.Phys.phys.-chim.Biol., 61, 652(1964).
10. M.J.Buttler, D.C.McKean, Spectrochim.Acta, 21, 465(1965).
11. Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П.Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, Изд.Наука, 1970.
12. J.R.During, W.C.Harries, J.Chem.Phys. 55, 1735(1971).
13. R.D.Hill, G.D.Meakins, J.Chem.Soc., 1958, 760.
14. Yokebeyashi, Spectrochim.Acta, 24A, 1654(1968).
15. G.Gamer, H.Welf, Spectrochim.Acta, 29A, 129(1973).
16. D.Köttgen, H.Stoll, A.Lehs, R.Pantzer, J.Goubeau, Z.anorg.allg.Chem., 385, 56(1971).
17. F.Räuche, W.Pohl, B.Blach, G.Goubeau, Ber.Buns.Phys.Chem., 75, 67(1971).



18. M. Geldstein, M. A. Russel, H. A. Wollis, *Spectrochim. Acta*, 25A, 1275 (1969).
19. P. Rademacher, W. Lüttke, *Spectrochim. Acta*, 27A, 715 (1971).
20. J. W. Lewin, G. W. A. Milne, T. Axenrod, *J. Chem. Phys.*, 53, 2505 (1970).
21. J. R. During, R. W. MacNamee, L. B. Knight, W. C. Harris, *Inorg. Chem.*, 12, 804 (1973).
22. K. V. Ramian, M. R. K. Murthy, *Current. Sci.*, 41, 673 (1972).
23. R. Paetsold, E. Rönseh, *Spectrochim. Acta*, 26A, 569 (1970).
24. H. Burger, W. Sawodny, *Spectrochim. Acta*, 23A, 2827, 2841 (1967).
25. C. Garigon-Lagrange, C. D. Lose, P. Racelon, P. Combélas, J. Dagaut, *J. Chim. Phys. phys.-chim. Biol.*, 67, 1936 (1970).
26. M. T. Forel, S. Wolf, M. Fouassier, *Spectrochim. Acta*, 28A, 1322 (1972).
27. Д. А. Еднанов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского Университета, 1966.
28. S. Ehrensen, R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol. 10, New York, London, Sydney, Toronto, 1973.
29. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, И. И. Назаренко, Н. А. Тарасенко, в сб. *Современные проблемы физической химии*, 7, 377 (1973).
30. R. Fassenden, J. S. Fassenden, *Chem. Rev.*, 61, 361 (1961).
31. A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, *Ang. Chem. Intern. Edit.*, 9, 400 (1970).
32. R. Heffman, *Accounts Chem. Res.*, 4, 1 (1971).
33. M. T. Fereil, C. Garrigon-Lagrange, J. Semin, J. L. Josien, *J. Chim. Phys. phys.-chim. Biol.*, 60, 1047 (1963).
34. J. Derouault, J. Calve, M. T. Forel, *Spectrochim. Acta*, 28A, 359 (1972).
35. W. O. George, J. L. S. Green, M. J. Rix, *Spectrochim. Acta*, 26A, 2007 (1970).
36. А. И. Шатенштейн, Кинетика и катализ, 8, 1056 (1967).
37. F. A. Rovey, *NMR Data Tables for Organic Compounds*, Vol. 1, Interscience, New York, London, Sydney, 1967.

38. F.Török, E.Paldi, S.Dobos, G.Fogarasi, *Acta Chim.*, (Budapest), 63, 417(1970).
39. H.J.Jakobsen, A.Senning, S.Kaas, *Acta Chem.Scand.*, 25, 3031 (1971).
40. Л.Фишер, М.Фишер, Реагенты для органического синтеза, 1, 139(1970), "Мир", М., 1970.
41. H.J.Vetter, H.Nöth, *Chem.Ber.*, 96, 1308(1963).
42. A.Michaelis, *Ann.Chem.*, 326, 129(1903).
43. H.Babad, *US* 3.681.457. 1969.
44. А.П.Кренков, Л.В.Мышляева, Л.М.Хановили, *ЖОргХ.* 28, 2113(1958).
45. O.Glemser, S.P.V.Halasz, U.Biermann, *Z.Naturforsch.*, 23B, 1381(1968).
46. H.H.Andderson, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 1421(1952).
47. J.H.Robson, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 107(1955).
48. F.Hauser, *Ann.*, 260, 227(1890).
49. W.Traube, H.Ohlendorf, H.Zander, *Ber.*, 53, 1485(1920).
50. Л.Фишер, М.Фишер, Реагенты для органического синтеза, 2, 288(1970), "Мир", М., 1970.

# КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ I-АМИНО-3- АЛКОКСИ-(АЛКИЛТИО-)-2-ПРОПАНОЛОВ

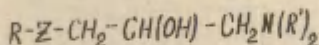
А.М.Кулиев, М.А.Аллахвердиев, Е.Я.Борисова  
В.М.Фарзалиев, Е.М.Черкасова

Московский институт тонкой химической технологии  
им.М.В.Ломоносова и Институт химии присадок АН  
Азерб.ССР

Поступило 17 июля 1975 г.

Потенциометрическим методом определены константы ионизации некоторых I-амино-3-алкокси-(алкилтио)-2-пропанолов в абсолютном этиловом спирте. Установлено, что увеличение длины цепи в алкокси- и алкилтиорадикалах не влияет на основность аминоспиртов. Однако, основность большинства аминоспиртов удовлетворительно коррелируется с  $\sigma^*$ -константами заместителей при атоме азота.

В продолжение работ по исследованию зависимости между структурой и свойствами аминоспиртов<sup>1-3</sup> нами изучена основность некоторых I-амино-3-алкокси-(алкилтио)-2-пропанолов общей формулы:



Известно, что на основность аминоспиртов влияют в основном два фактора: заместители при атоме азота<sup>4-5</sup> и длина углеродной цепи между кислородом и азотом<sup>6</sup>. Однако влияние заместителей в  $\gamma$ -положении на основность не изучалось.













## Обсуждение результатов

Как видно из таблицы, изменение характера алкокси-

(I-IV) и алкилтио (IX-XII) радикалов в аминспиртах не влияет на основность. С другой стороны, основность аминспиртов, содержащих в молекуле кислород (IV) мало отличается от основности соответствующих аминспиртов, содержащих серу (IX).

Основность аминспиртов  $R-Z-CH_2-CH(OH)-CH_2N(R')_2$   
в этиловом спирте

Таблица

№	R	Z	$-N(R')_2$	Число точек	$p^*$	$pK_a$
I	CH <sub>3</sub>	O		I7	1,32	7,20±0,02
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O		I7	0,52	7,14±0,02
III	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O		I8	0,65	7,18±0,02
IV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O		I8	0,75	7,15±0,04
V	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O		I8	1,20	7,28±0,02
VI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O		I7	0,62	5,08±0,02
VII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	$-N(C_2H_5)_2$	I6	1,25	7,19±0,02
VIII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	$-N(C_2H_5)_2$	I8	1,82	7,03±0,02
IX	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S		I8	0,47	6,93±0,02
X	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	S		I7	0,45	7,05±0,02
XI	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	S		I6	0,40	7,08±0,02
XII	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	S		I8	0,60	7,02±0,02
XIII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S		I8	0,40	7,13±0,02
XIV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S		I8	0,46	4,92±0,02
XV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	$-N(C_2H_5)_2$	I8	0,35	7,14±0,02
XVI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	$-N(C_2H_5)_2$	I6	1,40	6,78±0,02

$p^*$  - средняя ошибка объемного определения в %.

Однако, как показано в литературе<sup>7</sup> сульфиды менее основны, чем эфиры. Это обусловлено, вероятно, тем, что заместители в  $\gamma$ -положении достаточно удалены от реакционного центра.



Из анализа данных таблицы видно, что на основность аминоспиртов решающее влияние оказывает аминная часть молекулы. Изложенные выше данные позволяют нам рассматривать группу  $R-Z-CH_2-CH(OH)-CH_2-$  как постоянный заместитель. В таком случае следует ожидать подчинения изученных соединений уравнению Тафта

$$pK_a = pK_o + \rho^* \sum \sigma^*$$

поскольку основность аминоспиртов (IV-VIII) и (IX, XIII-XVI) изменяется в соответствии с изменением индукционного эффекта заместителей при атоме азота<sup>8</sup>. При обработке полученных данных методом наименьших квадратов были найдены коэффициент корреляции  $\gamma = 0,986$ , стандартное отклонение  $s = 0,18$  и константа чувствительности к индукционному эффекту  $\rho^* = -2,59$ . Уравнение прямой, найденное методом наименьших квадратов имеет вид:

$$pK_a = (6,70 \pm 0,21) + (-2,59 \pm 0,18) \sum \sigma^*$$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аминоспирты синтезировались нами ранее по методике<sup>9-11</sup>. Чистота полученных аминоспиртов проверялась тонкослойной и газо-жидкостной хроматографией и элементным анализом. Систематические ошибки при потенциометрическом титровании не превышали 1-2%.

Константы ионизации определяли методом потенциометрического титрования с помощью потенциометра рН-340 со стеклянным и хлорсеребряным электродом, заполненным насыщенным раствором KCl в этиловом спирте. Электроды калибровались по 0,05мол. бифталату калия (рН=4,00) и 0,05мол. тетраборату натрия (рН=9,16). Методика определения  $pK_a$  и расчета описана ранее<sup>1</sup>.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

И.С.В.Богатков, Е.А.Скобелева, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 36, 134 (1966)

2. С. В. Богатков, В. Н. Ромашов, Н. И. Холдяков, Е. М. Черкасова, *ИОХ*, 39, 266 (1969)
3. И. И. Муркна, Е. И. Клабуновский, Е. Я. Борисова, Е. М. Черкасова, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1973, 1683
4. G. Douheret, J. C. Pariaud, *J. Chim. Phys.*, 59, 1013 (1962)
5. E. F. Laffer, H. M. Spener, A. Burger, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2611 (1951)
6. G. Giraudet, P. Rumpf, *C. r.*, 246, 1705 (1958)
7. Э. М. Ариетт, в сб. "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", М., 262 (1967)
8. В. А. Палы, *Усп. хим.*, 30, 1069 (1961)
9. А. М. Кулиев, В. М. Фарзалиев, З. А. Ализаде, М. А. Аллахвердиев, Тезисы докладов XII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Изд., "Зинатне", Рига, 24 (1971)
10. А. М. Кулиев, М. А. Аллахвердиев, В. М. Фарзалиев, З. А. Ализаде, *Азерб. хим. х.*, БЗ, 35 (1973)
11. А. М. Кулиев, М. А. Аллахвердиев, В. М. Фарзалиев, З. А. Ализаде, А. А. Байрамов, *Азерб. хим. х.*, БЗ, 32 (1974)

ТРЕТИЧНЫЕ АМИНЫ В РЕАКЦИЯХ ИЗОЦИАНАТОВ И ИХ  
СТЕРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИС.В.Богатков, Н.А.Белова, С.С.Медведь  
Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетических смол, г.Владимир

Поступило 25 августа 1975 г.

Показано, что зависимость скорости реакции фенилизотиоцианата с различными нуклеофилами от структуры катализаторов - третичных аминов описывается модифицированным уравнением Тафта (1). На основании полученных данных сделаны некоторые выводы о строении переходного состояния в данной реакции, а также вычислены новые величины  $E_N$ .

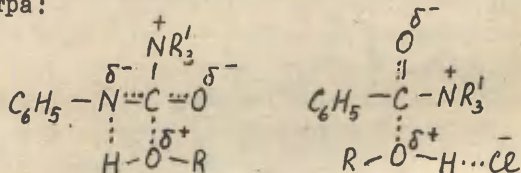
Недавно<sup>1</sup> было показано, что каталитическая активность третичных аминов (ТА) в реакциях ацильного переноса может быть описана с помощью модифицированного уравнения Тафта (1)

$$\lg k_{\text{кат.}} = \lg k_{\text{кат.}}^0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N \quad (1)$$

где в качестве стерических характеристик аминов  $R_1R_2R_3N$  используются  $E_N$ -константы, численно равные  $E_S$ -константам Тафта для изостерных групп  $R_1R_2R_3C$ .<sup>2</sup> Наличие такого уравнения позволяло на количественном уровне рассмотреть вопрос о влиянии структуры реагентов и условий реакции на ее скорость, что и было сделано в работах<sup>3,4</sup> в приложении к алкоголизу бензонилхлорида. Представляло интерес использовать этот подход для реакций изоцианатов, близких во многих аспектах к реакциям хлорангидридов и представляющих важность в связи с развитием производства полиуретанов.

Нужды практики обусловили появление многочисленных работ, посвященных изучению кинетики реакций изоцианатов (главным образом фенилизотиоцианата) с нуклеофилами в присутствии ТА<sup>5-9</sup>. Однако наблюдавшиеся структурные закономерности не обрабатывались количественно, за исключением реакции фенилизотиоцианата с бутанолом в толуоле, изученной в <sup>6</sup> и обработанной в <sup>1</sup>. Полученное уравнение (I в табл.2) позволило вычислить ряд новых значений  $E_N$  для ТА (см.табл.3), а это, в свою очередь, дало возможность провести количественную обработку некоторых других реакционных серий, изученных в <sup>7-9</sup>. Экспериментальные данные, приведенные нами к единой размерности, представлены в табл.1, результаты корреляций – в табл.2.

Из табл.2 можно видеть, что в большинстве случаев уравнение (I) соблюдается; исключение представляет серия (IV), низкий коэффициент корреляции в которой, вероятно, связан с экспериментальными неточностями. Величины  $\rho^*$  и  $\delta$ , найденные для реакции фенилизотиоцианата со спиртами в присутствии ТА (серии I-III) заметно ниже, чем те же величины для аналогичных реакций хлористого бензоила ( $\rho^* = -2$ ,  $\delta \approx 0,9$ )<sup>4</sup>. Можно полагать, что это связано с особенностями строения переходного состояния, которое в случае изоцианатов характеризуется большей делокализацией заряда из-за участия дополнительного гетероатома и меньшей пространственной затрудненностью из-за более плоского строения и большей удаленности бензольного кольца от реакционного центра:


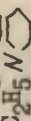

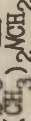
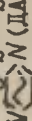


С другой стороны, при изменении растворителя и структуры однотипных нуклеофилов (спиртов), величины  $\rho^*$  и  $\delta$  не изменяются (серии I-III). Это явление, как и аналогичный факт, описанный в <sup>4</sup> для реакции алкоголиза хлористого бен-



Таблица 1

Константы скорости реакций фенилизонаната с различными нуклеофилами  
в присутствии третичных аминов

Амин	к <sub>III</sub> · 10 <sup>2</sup> л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·сек				Σδ*	-E <sub>N</sub>
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH, циклогек- сан-диок- сан(2:1), 310°	$\begin{array}{c} \text{O}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ СНСН <sub>2</sub> ОН, бензол, 23°С, 8	H <sub>2</sub> O, диоксан, 230°	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH, толуол, 25°		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	7,33	35	46,4	103	-0,30	3,8
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N	-	-	-	19	-0,35	4,1
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N	2,17	-	-	22	-0,39	4,5
 N	-	-	-	55	-0,14	3,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N 	-	-	-	65	-0,24	3,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N 	1,83	8,76	22,8	1,47	+0,57	3,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	-	37	+0,215	2,2
N  N (ДАБНО)	40,0	152	81,3	217	+0,39 <sup>х</sup>	1,3
CH <sub>3</sub> -N  CH <sub>3</sub>	-	28,4	22,2	-	+0,16 <sup>хх</sup>	3,0 <sup>хх</sup>

х) Вычислена исходя из рK<sub>в</sub>=8,6 в уравнении Холла<sup>12</sup> (рK<sub>в</sub>=9,61-3,30Σδ\*) с учетом ог-  
раждающей поправки;

хх) Σδ\* для N,N'-диметилпиперидина вычислена как  $\delta_{NR_2} \cdot 2 \cdot \delta_{CH_2}$ , средняя  $\delta_{NR_2}=0,60$  и  
 $\delta_{CH_2}=0,36$ ; E<sub>N</sub> принята равной E<sub>N</sub> для изостерных N-метилпиперидина и N-метил-  
морфолина.

Таблица 2

Параметры корреляции каталитической активности третичных аминов в реакциях фенилизотианата с нуклеофилами по уравнению (2')




№	Нуклеофил	Условия	Число точек	Параметры уравнения				Источ- ник данных
				$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	$\tau$	$S$
I <sup>x</sup> )	$C_4H_9OH$	Толуол: 39,69°C	4	0,94±0,2	-0,94±0,03	0,49±0,04	0,999	0,024
II	$C_4H_9OH$	Диоксан+ Циклогексан (2:1):31°C	4	0,69±0,28	-0,79±0,22	0,57±0,08	0,991	0,14
III	$C_4H_9-SHCH_2OH$	Бензол: 23°C	4	0,61±0,51	-0,79±0,45	0,37±0,15	0,990	0,27
IV	$H_2O$	Диоксан: 23°C	4	0,36±0,49	-0,40±0,44	0,22±0,15	0,84	0,26
V	$C_4H_9SH$	Толуол: 25°C	6 <sup>xx</sup> )	1,57±0,25	-1,90±0,23	0,67±0,09	0,990	0,15
Va	$C_4H_9SH$	Толуол: 25°C	8	1,61±0,36	-1,56±0,31	0,67±0,11	0,95	0,22




x) Опубликована в работе 1.

xx) Исключены данные для  $(C_4H_9)_3N$ ,  $(C_2H_5)_3N$  и  $(C_2H_7)_3N$ , содержащие, по-видимому, экспериментальные неточности.

Значения  $E_N$  для третичных аминов

Таблица 3.

№№	А м и н	$-E_N$ ( $\pm 0,1-0,2$ )	Источники
1	2	3	4
1.	$(CH_3)_3N$	1,54	а
2.	$(CH_3)_2NC_2H_5$	2,1	2
3.	$(CH_3)_2NC_3H_7$	2,2	2
4.	$(CH_3)_2NC_3H_7$ -изо	2,9	2
5.	$(CH_3)_2NC_4H_9$	2,2	2
6.	$(CH_3)_2NC_4H_9$ -втор.	3,1	2
7.	$(CH_3)_2NC_4H_9$ -трет.	3,9	а
8.	$(CH_3)_2NCH_2C_4H_9$ -трет.	2,6	а
9.	$(CH_3)_2NC_6H_{13}$	2,4	б
10.	$(CH_3)_2NCH_2CH=CH_2$	1,6	б
11.	$(CH_3)_2NC_6H_{11}$ -цикло	3,0	10
12.	$(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$	2,2	10
13.	$(CH_3)_2NCH_2CH_2C_6H_5$	2,3	1
14.	$(CH_3)_2N(CH_2)_3C_6H_5$	2,0	1
15.	$(CH_3)_2NCH_2CH(C_6H_5)_2$	2,1	1
16.	$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(C_6H_5)_2$	2,2	1
17.	$(CH_3)_2NCH_2C \equiv CR$	1,8	1, в
18.	$CH_3N(C_2H_5)_2$	3,0	2
19.	$CH_3N(C_4H_9\text{-трет})CH_2C_4H_9\text{-трет}$	4,0	а
20.	$CH_3N(C_6H_{11}\text{-цикло})_2$	6,5	г
21.	$CH_3N$ 	3,0	1
22.	$CH_3N$ 	3,0	г
23.	$(C_2H_5)_3N$	3,8	а
24.	$(C_2H_5)_2NCH_2C_6H_5$	4,1	1
25.	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_5$	3,9	1
26.	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3C_6H_5$	3,9	1
27.	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH(C_6H_5)_2$	3,6	1
28.	$(C_2H_5)NC_6H_{11}\text{-цикло}$	5,2	1
29.	$(C_2H_5)_2NCH_2C \equiv CR$	3,4	1, в
30.	$C_2H_5N$ 	3,5	1

I	2	3	4
31.	$C_2H_5N$ 	3,5	д
32.	$(C_3H_7)_3N$	4,1	2
33.	$(C_3H_7)_2NCH_2CH=CH_2$	3,9	в
34.	$(C_4H_9)_3N$	4,5	2
35.	$(C_6H_{13})_3N$	4,3	б
36.	$(C_8H_{17})_3N$	4,4	10
37.	$(CH_2=CHCH_2)_3N$	3,5	б
38.	$(C_6H_5CH_2)_3N$	4,15	10
<u>Диамины:</u>			
39.	$N$  $N$ -дизабипилооктан, ДАБЦО	1,3	г
40.	$/(CH_3)_2NCH_2/2CH_2$	3,6	г
41.	$(O$  $N)_2CH_2$	5,7	г
42.	$/(C_2H_5)_2N/2CH_2$	7,5	г

(а) "Первичные" значения, взятые по изостерности из I<sup>3</sup> (см. работу<sup>2</sup>); (б) вычислены из данных I<sup>4</sup> для реакции фенилглицидилового эфира с аминами в феноле (50°C); корреляционное уравнение имеет вид:  $\lg k = -I,14 - 0,33 \sum \sigma^* + 0,63 E_N$ ; (в) принято, что для этих соединений в силу их геометрии  $E_N$  не зависит от  $R$ ; (г) вычислено из данных<sup>6</sup> с использованием корреляционного уравнения I (табл.2); (д) принята равной  $E_N$  для изостерного  $N$ -этилморфолина.

зоила, пс-видимому, указывает на постоянную полярность и пространственное строение переходного состояния в исследуемых реакциях. Напротив, при использовании бутилмеркаптана в качестве субстрата, чувствительность реакции к стерическому и особенно к индукционному эффекту резко возрастает (серия У). Это, по всей вероятности, связано с большим объемом и большей поляризуемостью атома серы сравнительно с кислородом.

Полученные в данной работе корреляционные уравнения, наряду с опубликованными ранее<sup>1,2,10</sup>, позволяют вычислить довольно много значений  $E_N$  для ТА. Из табл. 3 можно видеть близость  $E_N$  для аминов с двумя одинаковыми замести-



телями - например,  $E_N$  для  $(CH_3)_2NR$  во многих случаях мало зависят от  $R$  (№ 2-6, 8, 9, II-IV). Интересно подчеркнуть также низкую величину  $E_N$  для диазабициклооктана (№39). Соответственно этот амин стерически доступен и поэтому обладает высокой каталитической активностью в реакциях ацильного переноса.

Большое число ( $>40$ ) имеющихся в настоящее время значений  $E_N$  открывает возможность дальнейшего широкого применения уравнения (I) для описания нуклеофильной реакционной способности аминов.

### Литература

1. С.В.Богатков, В.Г.Заславский, Л.М.Литвиненко, ДАН СССР, 240, 97 (1973).
2. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Этот сборник, 6, 1011 (1969).
3. З.П.Головина, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, ЖОрХ, 11, 22 (1975).
4. З.П.Головина, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, Этот сборник, 11, 639 (1975).
5. А.Фаркас, Г.Миллс, в кн. "Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции", М., Мир, 1965.
6. J. Buckus, J. Org. Chem., 26, 779 (1961).
7. E. Duer, J. R. Glenn, B. G. Lemdraf, J. Org. Chem., 26, 2919 (1961).
8. A. Farкас, K. G. Flynn, J. Amer. Chem. Soc., 82, 642 (1960).
9. A. E. Oberth, H. S. Wagner, J. Phys. Chem., 72, 845 (1968).
10. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Е.П.Гельбоина, ДАН СССР, 203, 343 (1972).
11. А.И.Кириченко, Кандид. дисс., ДонГУ, 1969.
12. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5441 (1957).
13. Справочник химика, т.3, "Химия", М.-Л., 1965.
14. М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодз, ЖОрХ, 4, 666 (1968).

# КИНЕТИКА НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ К АКТИВИРОВАННОЙ ЭТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ

Г.И.Денис, Л.Д.Д.Кунскайте, А.К.Вайткевичус,  
А.В.Климавичус

Вильнюсский государственный университет,  
химический факультет. Литовская ССР.

Поступило 25 августа 1975 г.

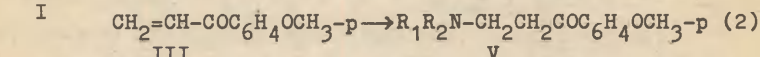
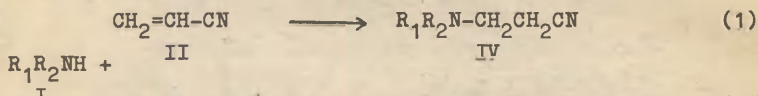
Определены константы скорости нуклеофильного присоединения 2I алифатического амина к акрилонитрилу в воде и к п-метоксифенилвинилкетону в 10%-ном (по весу) водном этаноле при 25°. Кинетические данные скоррелированы модифицированным уравнением Тафта с индукционными ( $\sigma^*$ ) и стерическими ( $E_N$ ) константами. Вычислены некоторые новые константы  $E_N$ . Показано, что первичные и вторичные амины подчиняются одной корреляционной зависимости.

Кинетика реакций нуклеофильного присоединения к активированной этиленовой связи изучена намного слабее по сравнению с реакциями нуклеофильного замещения и реакциями карбоксильной группы. Но в последние 10-15 лет число таких кинетических работ заметно возросло и уже становится возможным их систематизация и корреляционная обработка.

Так как кинетика реакций нуклеофильного присоединения алифатических аминов к активированной этиленовой связи является предметом настоящей работы, кратко приведем основные статьи в этой области. Одни из первых являются работы по присоединению различных нуклеофильных реагентов, в том числе и аминов<sup>1</sup>, к акрилонитрилу. Позднее изучалась кинетика присоединения алифатических аминов к фенилвинилкетону<sup>2,3</sup>, к эфирам акриловой кислоты<sup>4</sup>, к ненасыщенным сульфонам<sup>5</sup> и сульфонидам<sup>6</sup>. Раппопорт и сотр.<sup>7</sup> исследовали кинетику присоединения морфолина и пирролидина, а Фриедман и сотр.<sup>8</sup> кинетику присоединения анионов аминокислот к различным соедине-

ниям с активированной этиленовой связью. Данные по кинетике присоединения некоторых алифатических аминов к акрилонитрилу опубликованы в нашей предварительной статье<sup>9</sup>.

В настоящем сообщении приведены константы скорости нуклеофильного присоединения ряда первичных и вторичных аминов к акрилонитрилу и к п-метоксифенилвинилкетону:



### Экспериментальная часть

Исходные вещества. 2-Гидроксидиэтиламин синтезировали этилированием N-(2-гидрокси)этилтолуолсульфамида. N-Метил-2-цианэтиламин получали цианэтилированием метиламина. Для кинетических измерений эти амины дистиллировали 2 раза через ёлочный 20 см дефлегматор. Т.кип. 2-гидроксидиэтиламина 166.5°/750 мм, N-метил-2-цианэтиламина 72.0°/8 мм. Другие, жидкие при комнатной температуре, алифатические амины и акрилонитрил очищали по описанным<sup>10</sup> методикам, затем ректифицировали по 2 раза на колонке эффективности 15 т.т. Метил-, этил- и диметиламины очищали перекристаллизацией их гидрохлоридов из изопропанола. п-Метоксифенилвинилкетон синтезировали по методике<sup>11</sup>, перегоняли в вакууме и трижды перекристаллизовывали из пентана; т.пл. 20.0-21.0°.

Кинетические измерения. Методика А. Кинетику реакции (I) изучали в водном растворе при температуре 25.00 ± 0.02° кондуктометрическим методом. Электропроводность реакционной смеси в ходе реакции уменьшается из-за превращения I в IV, так как константа основной диссоциации соединения IV на 3-4 порядка меньше константы основной диссоциации (K<sub>B</sub>) соответствующего амина I. Измеряя изменение электропроводности реакционной смеси во времени (20-30 значений до 40-60% превращения), по калибровочной кривой получали зависимость концентрации продукта от времени  $x=f(t)$ . Для получен-

ной таким образом экспериментальной зависимости на ЭВМ "Минск-22" подбирали аналитическое выражение в виде аппроксимиру-

ющего полинома<sup>12</sup>:  $x = \sum_{i=0}^2 A_i t^i$ ,

где  $A_i$  - коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов. Затем рассчитывали значения производной  $dx/dt$  в ряде моментов времени (35-50 значений) и находили значения константы скорости реакции в те же моменты по формулам:

$$k_1 = \frac{dx/dt}{(a-x-y)(b-x)};$$

$$y = -K_B/2 + \sqrt{K_B^2/4 + K_B(a-x)}, \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  - начальные концентрации соединений I и II;  $y$  - концентрация иона  $R_1R_2NH_2^+$ .

Значение константы скорости в каждом опыте находили как среднее арифметическое всех  $k_1$ .

**Методика Б.** Кинетику реакции (2) изучали в 10%-ном (по весу) водном этаноле при температуре  $25.0 \pm 0.1^\circ$  спектрофотометрическим методом непосредственно в термостатируемой кювете прибора СФ-4А. Ввиду значительной обратимости реакции, исследование проводили с 50 - 4000 -кратным избытком амина I. Изменение оптической плотности измеряли до 75-90% превращения при  $\lambda = 300-320$  нм, используя различие между спектрами винилкетона III и продукта присоединения V. Графически вычисленную константу скорости псевдопервого порядка делили на концентрацию амина  $(a-y)$  <sup>а)</sup> получая константу скорости второго порядка в каждом опыте.

В методиках А и Б для каждого алифатического амина проводили 5-12 опытов, меняя концентрации исходных веществ. Константы скорости реакций (1) и (2) находили как среднее арифметическое всех опытов.

<sup>а)</sup> Значение  $y$  вычисляли по формуле (3), используя константы основной диссоциации соответствующего амина в водном растворе.



Таблица I.

Константы скорости ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) реакции алифатических аминов с акрилонитрилом и с п-метоксифенилвинилкетонem при 25°.

№ п/п	Реагент, раст- воритель	АН а), вода	ВК а),	$\sigma^{+13}$	$-E_N^{13}$
		$\text{к} \cdot 10^3$	10% этанол $\text{к}$		
I	Метиламин	$9.3 \pm 0.1$ б)	$2.6 \pm 0.1$ б)	0.98	0.07
2	Этиламин	$7.7 \pm 0.1$	$2.3 \pm 0.1$	0.88	0.36
3	н-Пропиламин	$8.9 \pm 0.1$	-	0.86	0.37
4	Изопропиламин	$2.80 \pm 0.04$	$0.92 \pm 0.02$	0.72	0.93
5	н-Бутиламин	$10.10 \pm 0.05$	$3.95 \pm 0.15$	0.85	0.40
6	изо-Бутиламин	$9.27 \pm 0.04$	$2.5 \pm 0.1$	0.86	0.35
7	втор-Бутиламин	$2.78 \pm 0.02$	-	0.77	1.10
8	трет-Бутиламин	-	$0.080 \pm 0.004$	0.68	1.74
9	Циклогексиламин	$4.39 \pm 0.03$	$1.41 \pm 0.04$	0.83	0.98
10	Аллиламин	$4.84 \pm 0.03$	$1.49 \pm 0.04$	1.14 в)	0.20 в)
11	Диметиламин	$659 \pm 10$	-	0.49	0.47
12	Диэтиламин	$92.4 \pm 0.5$	$18.3 \pm 0.3$	0.29	1.98
13	Дипропиламин	$88.9 \pm 0.5$	$22.3 \pm 0.3$	0.26	2.11
14	Диизопропиламин	$0.190 \pm 0.003$	$0.046 \pm 0.003$	0.11	3.90 в)
15	Ди-н-Бутиламин	$76.4 \pm 0.8$	$46 \pm 2$	0.23	2.04 в)
16	Пирролидин	$660 \pm 10$	-	0.23	0.51
17	Пиперидин	$508 \pm 5$	$70 \pm 2$	0.31	0.79
18	Гексаметиленимин	$862 \pm 10$	$97 \pm 3$	0.29	1.10
19	Морфолин	$50.2 \pm 0.4$	$7.9 \pm 0.3$	1.16	0.79 г)
20	Н-Метил-2-циано-этиламин	$14.5 \pm 0.6$	-	0.99	1.3 д)
21	2-Гидроксидиэтиламин	$25.0 \pm 0.8$	-	0.60 ж)	1.1 д)

а) Сокращения: АН-акрилонитрил, ВК-п-метоксифенилвинилкетон;  
б) указаны средние квадратические отклонения; в) взято из 14;  
г) принимается, что  $E_N$  морфолина равна  $E_N$  пиперидина; д) вычислено нами по уравнению (4) с точностью около  $\pm 0.3$ ; ж) взято из 2.

## Результаты и их обсуждение

Количественная оценка влияния структуры алифатических аминов на их нуклеофильную реакционную способность представляет значительные трудности. В реакциях алифатических аминов важную роль играют стерические факторы, но пространственное влияние заместителей, связанных с атомом азота, неаддитивно и поэтому нельзя непосредственно применять уравнение Тафта с использованием стерических констант  $E_s$  (или  $E_s^\circ$ ).

Для количественной оценки одновременного влияния индукционного и стерического эффектов заместителей в алифатических аминах было предложено<sup>15</sup> модифицированное уравнение Тафта (4), с использованием изостерных констант  $E_N$  ( $E_N^\circ$ ).

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta E_N \quad (4)$$

Для амина  $R_1R_2NH$  константа  $E_N$  ( $E_N^\circ$ ) численно равна стерической константе  $E_s$  ( $E_s^\circ$ ) углеродного заместителя  $R_1R_2CH-$ .

В нашей предыдущей работе<sup>9</sup> уравнение (4) применено для оценки активности алифатических аминов в реакции нуклеофильного присоединения к акрилонитрилу. В настоящей работе мы исследовали большее число алифатических аминов, одновременно уточняя некоторые значения констант скорости, в реакциях с акрилонитрилом и с п-метоксифенилвинилкетонам (табл. I). Эти константы скорости обрабатывались по уравнению (4) с использованием констант заместителей  $\sigma^*$  и  $E_N$  или  $E_N^\circ$ . Для сравнения рассчитывали по этому уравнению и литературные данные по нуклеофильному присоединению алифатических аминов к п-толуолвинилсульфону<sup>5</sup>. Нужно отметить, что реакционная способность алифатических аминов во всех реакциях лучше коррелировалась с  $E_N$ , чем с  $E_N^\circ$ ; поэтому в таблице 2 результаты расчетов с использованием  $E_N^\circ$  не приводятся.

Данные таблицы 2 показывают, что корреляция констант скорости, полученных в настоящей работе, с использованием, по-возможности, полного набора алифатических аминов с известными значениями  $E_N$ , неудовлетворительная (см. серии I, 4). Однако, после исключения сильно отклоняющихся точек (аллил-амина, трет-бутиламина, диизопропиламина и морфолина) уже

становится возможным описать реакционную способность первичных и вторичных алифатических аминов довольно хорошей одной зависимостью (серии № 3, 6, 7). Отклонения этих точек, по-видимому, связаны с погрешностями в определении констант скорости и значений  $E_N$  для малоактивных трет-бутил- и диизопропиламинов. В случае аллиламина и морфолина это может быть обусловлено дополнительными электронными эффектами.

Используя параметры уравнения (4) для серии № 3, вычисляли константы  $E_N$  N-метил-2-цианэтиламина и 2-гидроксидиэтиламина (см. табл. I), для которых соответствующие  $E_B$  не были известны.

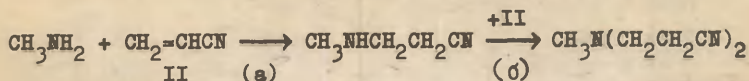
Таблица 2.

Параметры корреляции реакционной способности алифатических аминов по уравнению (4).

№ серии	Реагент <sup>а)</sup>	Условия	n <sup>б)</sup>	lg k <sub>0</sub>	-Q*	б	R	s
1	АН <sup>в)</sup>	вода, 25°	I8	1.37± ±0.57	3.07± ±0.59	1.01± ±0.21	0.809	0.61
2	АН <sup>г)</sup>	" " "	I6	2.20± ±0.37	4.29± ±0.43	1.24± ±0.13	0.942	0.37
3	АН <sup>д)</sup>	" " "	I5	1.67± ±0.29	3.94± ±0.31	0.84± ±0.14	0.963	0.26
4	ВК	10% этанол 25°	I5	3.87± ±0.80	3.13± ±0.78	1.09± ±0.27	0.762	0.66
5	ВК <sup>г)</sup>	" " "	I3	5.10± ±0.58	4.77± ±0.63	1.41± ±0.19	0.924	0.42
6	ВК <sup>ж)</sup>	" " "	II	3.58± ±0.33	3.40± ±0.33	0.63± ±0.13	0.973	0.18
7	ВС <sup>з)</sup>	этанол, 25°	II	2.07± ±0.28	4.01± ±0.29	1.36± ±0.12	0.979	0.18

а) Сокращения: АН - акрилонитрил, ВК - п-метоксифенилвинилкетон, ВС - п-толуолвинилсульфон; б) число коррелируемых аминов; в) за исключением аминов № 20, 21 (см. табл. I), для которых не известны  $E_N$ ; г) в сериях 2 и 5 по сравнению, соответственно, с сериями I и 4 исключены аллиламин и морфолин; д) в серии 3 по сравнению с серией 2 исключен диизопропиламин; ж) в серии 6 по сравнению с серией 5 исключены трет-бутил- и диизопропиламины; з) корреляция в литературе<sup>5</sup> опубликованных констант скорости, за исключением морфолина.

Обращает на себя внимание следующий факт. В реакции:



константа скорости стадии (б) примерно 1.6 раза больше константы скорости стадии (а) (см. амины № I и 20 в табл. I). Более быстрой является вторая стадия также в случае аналогичной реакции аммиака с акрилонитрилом<sup>16</sup> и гидроксиламина с п-дифенилвинилкетон<sup>II</sup>.

### Литература

1. Y. Ocata, M. Okano, Y. Furuya, I. Tabushi, J. Am. Chem. Soc., 78, 5426 (1956); M. Wronski, J. Bogdanski, Zeczyty Nauk Univ. Lodz, 14, 153 (1963).
2. I. Šestakova, V. Horak, P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 3889 (1966).
3. P. Čarsky, P. Zuman, V. Horak, Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 3044 (1964).
4. K. Sammi, N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1727 (1967); N. Ogata, T. Asahara, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1486 (1966); K. L. Mallik, M. N. Das, Z. Phys. Chem. (BDR), 25, 205 (1960).
5. S. T. McDowell, C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. (B), 1967, 343, 348, 351.
6. W. G. Davies, E. W. Hardisty, T. P. Nevell, R. H. Peters, J. Chem. Soc. (B), 1970, 1004.
7. H. Shenhav, Z. Rappoport, S. Patai, J. Chem. Soc. (B), 1970, 469.
8. M. Friedman, J. S. Wall, J. Am. Chem. Soc., 86, 3735 (1964); J. Org. Chem., 31, 2888 (1966).
9. Г. И. Денис, Л. Д. Д. Кунскаяте, А. К. Вайткевичис, ДАН СССР, 216, 1300 (1974).
10. D. D. Perrin, W. L. Armarego, D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, 1966.
11. Г. И. Денис, Д. Д. Степонавичис, Р. В. Ясинскаяте, ЖОрХ, 6, 2503 (1970).



12. Г. Денис, П. Адоменас, А. Алекнавичюте, С. Ионайтис, Кинетика и катализ, 15, 205 (1974).
13. Справочник химика, т. 3, изд. "Химия", М.-Л., 1964, стр. 954.
14. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, И. П. Гельбина, ДАН СССР, 203, 343 (1972).
15. С. В. Богатков, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, Реакц. способн. орг. соед., 6, 1011 (1969).
16. H. Onoue, K. Minami, Kogyo Kagaku Zasshi (Industr. Chem. Sec.), 71, 1505 (1968).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
Том XII. Выпуск I(43). Ноябрь 1975. На русском  
языке. Тартуский государственный университет.  
ЭССР, г. Тарту, ул. Оликооли, 18. Ответственный  
редактор В. Палым. Сдано в печать 13/II 1975 г.  
Бумага ротаторная 30х42. 1/4. Печ. листов 17,75  
(условных 16,51) Учетно-изд. листов 13,75. Тираж  
400. МВ 09782. Типография ТГУ, ЭССР, г.Тарту, ул.  
Пялсони, 14. Зак. № 1355. Цена 1 руб. 38 коп.